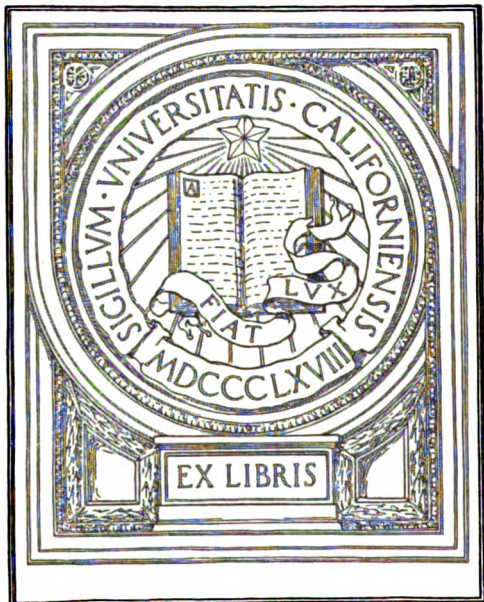




557A

EXCHANGE



EX LIBRIS

SHEPHERD

Український Хімічний Журнал

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

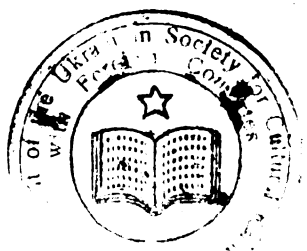
РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Н. А. Валяшко, К. А. Красуський, Є. І. Орлов,
П. І. Петренко - Критченко, Л. В. Писаржевський,
В. А. Плотницький, І. І. Стрелков, А. Н. Шукарів

7-5
1932-33

Том VII

КНИГА 1



ОНТВУ = ВИДАВНИЦТВО „КОКС І ХЕМІЯ“
ХАРКІВ 1932

СІМЕ...

Бібліографічний офіс цього видання розміщено в Літвинській Укр. Дзукці, «Парткооператив», «Літвинський» та інших галузях Укр. Книжкової Палати

001
458
v.7-8

З М І С Т

Том VII, книга 1

Наукова частина

	Стор.
А. Н. Шукарев та М. В. Бондарева — Швидкість розчинення CO_2 , NH_3 в воді та водних розчинах	1
А. Н. Шукарев та М. В. Бондарева — Скорость растворения CO_2 и NH_3 в воде и водных растворах (реферат)	9
Н. А. Валяшко и К. Г. Косенко — О действии хлора на ацетилен и получение тетрачлорэтана и трихлорэтилена	12
П. С. Сергієнко — Про пайкове визначення калію через оливомісні комплексової сполуки	36
Н. А. Тананаєв та Х. Н. Починюк — Нарізне відкриття аніонів арсенатової, фосфатової та арсенітової кислоти	42
Н. А. Тананаєв та Е. В. Васільєва — Крапельна метода приблизно визначати пайки золота	50
Б. В. Тронов та Л. В. Ладыгина — О механизме нитрования бензола	55

Науково - технічна частина

В. І. Панасюк та І. Писаренко — Про пришвидшену методу аналізувати скло та сирові матеріали у склівництві	1
В. Г. Гулінов — Нітробарвник із амінофенольсульфоїкислоти та динітрохлорбензолу	5
В. Г. Гулінов та В. Д. Буницький — Нитрокрапитель из метафенилендиаминсульфоїкислоти и динитрохлорбензола	9
М. І. Некріч — Очищення розсолу для содово-амоніакових заводів	17
М. І. Некріч — Очистка рассола для содово-аммиачных заводів (реферат)	31
І. М. Мах та В. Н. Хаджинов — Гідрогенізація гетероциклічних сполук	32

УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VII

1932 рік

кн. 1

ШВИДКІСТЬ РОЗЧИНЕННЯ CO_2 ТА NH_3 В ВОДІ ТА ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

А. Н. Щукарев та М. В. Бондарева

Історія

Як видно з доданого при цьому реєстру робіт різних авторів, починаючи з 1902 року, питаннями про швидкість розчинення різних газів у воді та водних розчинах (швидкість абсорбції) дуже цікавилися сила дослідників.

Це пояснюємо великою практичною вагою цих явищ. Проблема вимірювання швидкості абсорбції газів, каже Ріу, один із авторів робіт у цій галузі, „дуже багато важить для техніки“.

Більшість з авторів, що працювали в цій галузі, вивчали цю проблему доволі складними способами. Із перелічених 32 робіт тільки в роботах французького вченого Ріу вжито більш-менш безпосередньої правильної методи розв'язувати це питання.

З погляду методики відзначені роботи можна поділити на дві групи. До 1-ї з них залічуємо роботи „за методом бульбашки“. Суть цієї методи та, що в абсорбувальну рідину впускають одну бульбашку розчинного газу і фотографують зміну об'єма цієї рідини в сусідньому капілярі через певний протяз часу. Методу цю запропонували вперше Ледвіг та Вівер. Результати, що їх вони дійшли, трохи дивні. Приміром, у них вийшло що швидкість абсорбції CO_2 в воді не стала, а в ній є максимум. Швидкість абсорбції CO_2 в розчинах натрій-карбонату, як виявилось, вдвоє менша, ніж швидкість абсорбції того самого вуглець IV-оксиду в воді (?).

Автори не відзначають тієї формули, що за нею вони робили обчислення, а просто подають швидкість

$$a = \frac{\Delta v}{AT}$$

де Δv — зміна об'єма бульбашки, A — пересічна величина поверхні дотику її з рідиною, T — час.

Цією ясно, що процес убирання газу в цьому разі складніший і складається з двох процесів: а) швидкості властивого розчинення газу у безпосередньо прилежному до бульбашки шарі рідини, що більш-менш швидко доходить до насичення, б) з дифузії розчиненого в цій поверхні газу до решти рідинної маси — через цей процес меншає концентрація поверхневого шару.

Друга метода, що її вживали відзначений попереду Ріу та його співробітники, досить подібна до нашої. Суть її загалом така. Чималенький об'єм рідини вмщали в циліндричну посудину і нижню частину її розмішували спеціальною мішалкою. Газом сповняли верхню частину посудини, сполученої через грант із спеціальною бюреткою, куди через зміну тиску, що діється від абсорбції, засмоктувалася вода із окремої бокової посудини. Пайка усмоктаної води за даний протяг часу правила за міру ввібраного об'єма газу. Хиба методи Ріу та, що швидкість абсорбції теоретично має змінюватися, меншаючи, коли розчин насичується абсорбованим газом. Передбачаючи це заперечення, що його можна б легко запобігти, долучаючи обчислення, при-міром, за формулою розчинення твердих тіл:

$$\frac{dc}{dt} = SK(a - c), \text{ де } c \text{ — кінець розчинення}$$

a — границя розчинення
 S — поверхня

Ріу застерігає, що він брав у посудині чималу пайку розчиняльної рідини, і через те до насичення було далеко.

Ріу та його співробітники досить довго спиняли увагу над питанням, як позначається в'язкість рідини на вбиранні.

З інших робіт про швидкість абсорбції можна відзначити роботи Ковальке, Гугена та Ватсона, що вивчали швидкість абсорбції в технічній обстанові, а саме, в вежах.

Описану далі методу спроектував і почасти випробував проф. А. Н. Шукарев давно (1893 р.). Через деяку недосконалість конструкції його прилада він не добув добрих результатів і цю справу облишив.

Цю роботу зроблено на запит Хембуду, звернений до проф. Шукарева, що запропонував проектувальному в ддлові Хембуду, замість того, щоб в обчисленнях скруберів для проєктованих азотових заводів користати з різних здогадних міркувань про швидкість убирання CO_2 та NH_3 , впорядити безпосередні вимірювання цієї швидкості методою, що він уже почасти випробував.

Метода визначати швидкості абсорбції

Після невеликих змін початкової методи проф. А. Н. Шукарева в остаточній формі метода визначати швидкості абсорбції

газів набула такої форми (рис. 1). З посудини *A* трубкою *a* вода або певний розчин надходить у лійку *B* затягнену зверху марлею (для того, щоб від течії води не робився горб). Ця вода по розчиненні газу проходить у посудину *C* і через злив *c* збігає геть. Течію води регулюють грантом (або натомість затискачем), а також вишиною посудини *A*.

Швидкість течії роблять для даної серії спроб сталу.

Досліджуваний газ із апарата Кіппа напускають у дзвін *D* та бюретку *E*, що попереду сповнені були водою або натомість убирним розчином. Бюретку *E* вміщують поряд із дзвоном *D*, і через два блоки її вдержує у висному стані спостерігач рукою, що держить кінець шнуру *d*.

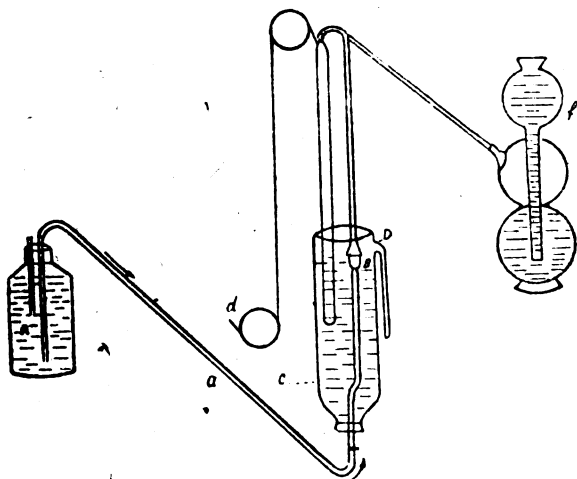


Рис. 1

Саме маніпулювання роблять таким порядком. Сповнивши бюретку *E* та дзвін *D* газом, ждуть якийсь час, щоб сліди рідини на стінках бюретки та дзвону устигли насититись убирним газом. Після цього відкривають грант і пускають течію рідини. Потім відпускають шнур *d* настільки, щоб рівні рідини у дзоні *D* та бюретці *E* стояли на одній вишині, а цього досягають досить точно, користаючи з лупи, поставленої перед посудиною *C*.

Держачи їх увесь час на одній вишині через відпускання шнуру, помічають проходження через рівень якогось великого поділку бюретки. Під цей момент пускають секундомір. Держачи далі рівні рідини в *E* та *D* на одній вишині через зниження бюретки, спиняють секундомір на момент, як через рівень проходить другий великий поділок бюретки, що припадав на 0,5, 1 або 2 см^3 . Записавши, за яке число секунд ввібрано зазначені пайки газу, спробу зараз повторюють знову, не розкладаючи прилада, а саме: поставивши секундомір на 0, знову пускають

його під момент проходження якого небудь великого поділка бюретки через загальний рівень рідин і знов проробляють описану вже операцію. Працюючи вдвох, можна робити вимірення без описаної зараз перерви, одне по одному. Тоді один спостерігач може пильнувати рівнів, а другий відзначає час за секундоміром.

Такою методою вивчено швидкості вбирання вуглецьIV-оксиду в воді та в водних розчинах лугів. Для того, щоб поверхня рідини в самій бюретці не брала участі в процесі абсорбції, її закривають невеликою краплею парафінової олії, що її раз назавжди попереду впускають у бюретку.

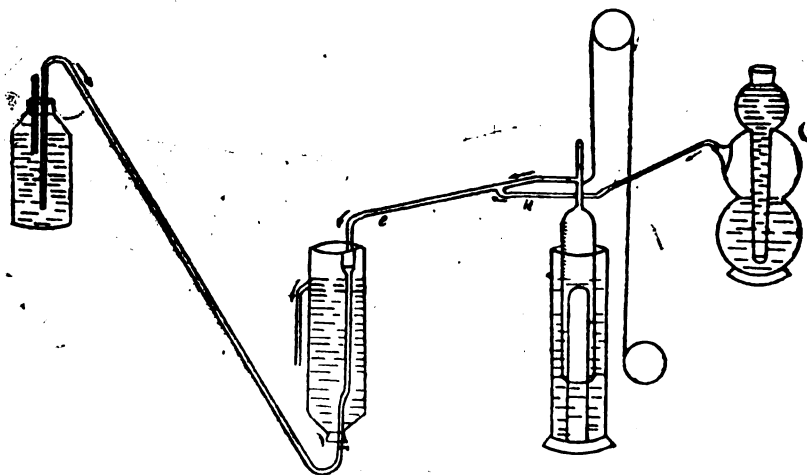


Рис. 2

Застосувавши цю методу до швидкості абсорбції NH_3 не добулися достатніх результатів, бо вода вбирає амоніак так швидко, що спостерігач не встигає з р о б и т и жодних обчислень.

Залишивши в принципі цю саму методу, ми змінили її тільки в тому, що замість знижуваної бюретки взяли невеликий скляний газозбірник, сповнений NH_3 над парафіновою олією (рис. 2). Тут довелося трохи змінити методику самих відліків. Держачи в руках кінець шнура *d*, спостерігач через знижування дзвона *H* держить рівень у *D* сталий. Потім він одночасно пускає секундомір і відзначає стан рівня парафінової олії за поділками газозбірника. Рівно через хвилину або інший довільно вибраний протяг часу, він, повертаючи грант *e*, відокремлює абсорбційну просторінь *D* від газозбірника і виміряє пайку ввібраного газу.

Результати

Результати вимірень зібрано в доданих таблицях. Зокрема в таблиці 1 та 2 подано приклади окремих вимірень та границі точности їх.

В таблиці 3 маємо результати від вимірень швидкості абсорбції CO_2 у воді, у NaOH трьох концентрацій: 0,5; 1,0; 1,5 та в NH_4OH тих самих концентрацій.

В таблиці 4 подано виміри швидкості абсорбції амоніяку в воді та в розчинах кислот: сульфатовій, хлоридній та нітратовій (різних концентрацій).

Висновки, що їх можна дійти. розглянувши ці таблиці, можна резюмувати в таких твердженнях:

1) Швидкість абсорбції CO_2 за описаних обставин змінюється як до швидкості руху рідини. Приблизно її можна вважати за прямо пропорційну з останньою швидкістю. Проте, слід тут таки зауважити, що коли поділити об'єм убираного за одну хвилину CO_2 на об'єм рідини, що протекла через прилад, то, як видно, є певний оптимум швидкості, цебто повільніші потоки рідини вбирають порівняно більші пайки CO_2 .

2) У шпальті 7 таблиці 3 подано швидкості вбирання CO_2 , розраховані на 1 см^2 вбирної поверхні, одну хвилину часу та потік рідини, що дорівнює 100 см^3 за хвилину. У шпальті 8 подано ті самі величини, поділені на відсоткову пайку лугу у вбирному розчині мінус убирання води, та помножені на молекулярну вагу взятого лугу. Як легко бачити з цієї шпальти, „вбирна здатність“ лугів в розумінні швидкості вбирання є взагалі різна: а) вона більша в ідкого натрію, ніж в амоніяку, б) сучинник швидкості вбирання більший у розведених лугів, ніж у міцніших, в) у 1% та 1,5% розчинів він майже сталий.

3) Щодо швидкості абсорбції NH_3 , то тут можна відзначити такий дивний факт: від додання до води кислот швидкість абсорбції більшає, але більшає тільки до певної границі. Від дальшого збільшення концентрації кислоти надзвичайно мало більшає ця швидкість.

Таблиця 1

ШВИДКІСТЬ УБИРАННЯ CO_2

Вбирна рідина	Вбирна поверхня	Температура	Швидкість руху рідини на 1 хвил	Пайка ввбран. газу	Час на сек.	Час розчин. 1 см^3
Вода (дест.)	2,32 см^2	25°	100	0,5 см^3	40	
					43	
					45	
					42	
					44	
					43	
					46	
					46	

Вбирна рідина	Вбирна поверхня	Температура	Швидкість руху рідини на 1 хвил.	Пайка ввібран. газу	Час на сек.	Час розчин 1 см ³
				1,0 см ³	80 86 90 84 88 86 92 96	88 с
Вода (дест.)	.	25°	43	0,2	35 30 33 34 35	165

Таблиця 2

ШВИДКІСТЬ АБСОРБЦІЇ NH₃

Вбирна рідина	Пайка NH ₃	Температура	Швидкість руху ріди на 1 хвил.	Пайка газу на см ³	Час	Пайка газу в 1 х.
Вода (дест.)	93%	23°	204	15 30 30 30 15	1 2 2 2 1	15 см ³
H ₂ SO ₄ (1,5%)	93%	17,8°	—	37 35 35 43 30 30 35	1 1 1 1 1 1 1	35 см ³

Таблиця 3

ШВИДКІСТЬ АБСОРБЦІЇ

абсорб. пов. $S = 2,32 \text{ см}^2$

Вбірна рідина	Темпера- тура t	V швидк. витік. рід. за 1 хвил.	A пайка ввибір газу за 1 хвил.	$\frac{A}{V} \cdot 100$	$\frac{A}{V} \cdot 100$ (перес.)	$\frac{A \cdot 100}{V \cdot S}$ на 1 см ² вбирн. поверх.	$\frac{A \cdot 100 \cdot M}{V \cdot S \% \text{ луку}}$
Вода (дест.) . . .	25°	100	0,68	0,68	0,75	0,323	—
	25°	43	0,36	0,83			
Розч. NaOH (0,5%)	25°	100	3,33	3,33	3,59	1,55	98,4
		43	1,66	3,86			
NaOH (1%) . . .	23,5°	94	4,00	4,2	4,3	1,86	61,6
	26°	47	2,10	4,4			
NaOH (1,5%) . . .	24,2°	94	6,0	6,38	6,0	2,6	60,6
		47	2,7	5,7			
NH ₄ OH (0,5%) . .	25,0°	150	3,31	2,2	2,45	1,06	51,8
		73	2,0	2,7			
NH ₄ OH (1%) . . .	24°	150	50	3,3	3,55	1,53	42,3
	24°	73	2,8	3,8			
NH ₄ OH (1,5%) . .	24°	150	8,6	5,8	5,3	2,28	45,7
	24°	73	3,5	4,8			

Таблиця 4

ШВИДКІСТЬ АБСОРБЦІЇ

Абсорбц. пов. $S = 2,32 \text{ см}^2$

Вбірна рідина	Темпер. t	V швидк. витік. рід. за 1 хв.	A ввібрано NH ₃ за 1 хвил.	$\frac{A \cdot 100}{V \cdot S}$
Вода (дест.) . . .	23°	204	16,0	3,38
Розч. H ₂ SO ₄ (1,5%)	17,8°	204	37,5	7,92
Розч. H ₂ SO ₄ (3%)	17,8°	204	39,0	8,2
Розч. H ₂ O ₄ (10%)	17,8°	204	42,9	9,07
Розч. HCl				
(3%)	20°	204	43,7	9,2
(10%)	20°	204	32,8	6,93
Розч. HNO ₃				
(3%)	19°	204	35,3	7,46
(10%)	19°	204	45,6	9,64

Реєстр літератури про швидкість абсорбції газів у розчинах

- | | | | |
|---------------------------------------|-----|--------------------|---|
| 1. Philos Magazine (6) | 3. | 498—99. (1902). | Wanklyn. Швидкість дифузії NH_3 |
| 2. " " (6) | 29. | 385 (1920). | Adeney та Becker. Швидкість розчинення повітря в воді. |
| 3. " " (6) | 42. | 87—96. (1922). | Adeney та Becker. Швидкість розчинення повітря в воді. |
| 4. " " (6) | 45. | 581—592. (1923). | Becker. Прилад спостерігати швидкість розчинення газів. |
| 5. " " (7) | 2. | 1140—48. (1926). | Adeney. Швидкість розчинення повітря в воді. |
| 6. Jark. Americ. Chem. Sos. | 46. | 650—675. (1924). | Ledig Weaver. Дослідження швидкої абсорбції. |
| 7. Ind. and. Engin. Chem. | 16. | 1215—20. (1924). | Lewis та Whitman. Основи газової абсорбції. |
| 8. " " " | 16. | 1220—24. (1924). | Becker. Процес абсорбції газової розчинних газів. |
| 9. " " " | 16. | 1224—30. (1924). | Hasan, Hersheg та Keen. Швидкість абсорбції NH_3 та SO_2 . |
| 10. " " " | 16. | 1231—33. (1924). | Ledig. Абсорбція CO_2 та NH_3 . |
| 11. " " " | 16. | 1233—37. (1924). | Whitman та Davis. Абсорбція CO_2 , SO_2 , NH_3 та HCl . |
| 12. Jark. Soc. Chem. Ind. Jepok. | 31. | 210B—211B. (1923). | Hatta. Швидкість абсорбції CO_2 в розчині NKaOH . |
| 13. Science Reports Tohoku Imp. Univ. | 18. | 245—97, (1929). | Mitsukari. Швидкість абсорбції CO_2 в розчині NaOH . |
| 14. Teknisk Tidskr t 58 Kemi | | 89—94. (1928). | Отан. Швидкість устанвлення абсорбційної рівноваги воді— NH_3 та воді— SO_2 . |
| 15. Bol. chem. Soc. Japon. | 2. | 191—96. (1927). | Migamoto. Швидкість розчинення кисню підчас оксидування розчинів. |
| 16. " " " | 2. | 259—69. (1927). | Migamoto. Швидкість розчинення кисню підчас оксидування розчинів. |
| 17. " " " | 3. | 98—101. (1928). | Migamoto. Швидкість розчинення кисню підчас оксидування розчинів. |
| 18. " " " | 3. | 137—41. (1929). | Migamoto. Швидкість розчинення кисню підчас оксидування розчинів. |

- | | | | |
|--|------|------------------|--|
| 19. <i>Scient. Papers Ind. phys. chem.</i> | 10. | 8—11. (1929). | Migamoto. Швидкість розчинення кисню підчас оксидування розчинів. |
| 20. <i>Zeitschr. für anorg. und Allg. Ch.</i> | 133. | 17—25. (1924). | Sievert та Fritzsche. Швидкість убирання CO_2 в розчині K_2CO_3 . |
| 21. <i>Zeitschr. für. Elektrochemie</i> | 15. | 249—25. (1909). | Meyer. Швидкість розчинення CO_2 в воді. |
| 22. " " " | 15. | 328—31. (1909). | Rottr. Швидкість розчинення газів (CO_2 , N_2O в H_2O). |
| 23. <i>Compt. Rend. d. C'Acad des Sciences</i> | 184. | 195—97. (1927). | Rion. Прилад виміряти швидкість абсорбції. |
| 24. " " " | 184. | 325—26. (1927). | Rion та Cartier. Швидкість абсорбції CO_2 в розчині Na_2CO_3 . |
| 25. " " " | 186. | 1433—36. (1928). | Rion та Bergars. Швидкість абсорбції SO_2 в розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$. |
| 26. " " " | 186. | 1465—67. (1928). | Rion та Bergars. Швидкість абсорбції SO_2 в розчині $\text{Mg}(\text{OH})_2$. |
| 27. " " " | 186. | 1543—46. (1928). | Lortie. Швидкість абсорбції CO_2 в розчині Na_2CO_3 . |
| 28. " " " | 186. | 1727—29. (1928). | Cartier. Швидкість абсорбції CO_2 в розчині Na_2CO_3 . |
| 29. <i>Chemical and Metallurg Engineering</i> | 32. | 443—446. (1925). | Kowalke, Hougen та Watson. Швидкість абсорбції NH_3 . |
| 30. " " " | 32. | 506—510. (1925). | Kowalke, Hanger та Watson. Швидкість абсорбції NH_3 . |
| 31. " " " | 32. | 704 (1925). | Sherwood. |
| 32. " " " | 32. | 704—705. (1925). | Hougen. |

Надійшло до редакції
10/VII - 1931 р.

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ CO_2 И NH_3 В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Н. Щукарев и М. В. Бондарева

Реферат

Разработанный метод определения скоростей абсорбции газов состоял в следующем: из сосуда *A* по трубке *a* вода, или раствор по тупал в воронку *B*, покрытую сверху марлей. Эта вода по растворению газа поступает в сосуд *C* и через слив *C* удаляется прочь. Ток воды регулируется зажимом или высотой сосуда *A* (см. рис. 1).

Испыгуемый газ из аппарата Киппа напускается в колокол *D* и бюретну *E*, которые предварительно наполнены водой, или

соответственно поглощающим раствором. Бюретка E помещается рядом с колоколом D и через 2 блока удерживается в висячем положении рукой наблюдателя, держащей конец шнура d .

Само манипулирование идет в следующем порядке. Наполнив бюретку E и колокол D газом, ждут некоторое время, чтобы следы жидкости, покрывающие стенки бюретки и колокола, успели насытиться поглощаемым газом. После этого открывают кран и пускают ток жидкости. Затем отпускают шнур d настолько, чтобы уровни жидкости в колоколе D и бюретке E стояли на одной высоте, что осуществляют довольно точно помощью лупы, поставленной перед сосудом C .

Поддерживая их все время на одной высоте помощью отпущения шнура, замечают прохождение через уровень какогонибудь большого деления бюретки; в этот момент пускают в ход секундомер. Продолжая держать уровни жидкости в E и D на одной высоте опусканием бюретки, останавливают секундомер в момент прохождения через уровень второго большого деления бюретки соответствующего 0,5, 1 или 2 см³. Записав число секунд, в течение которых происходило поглощение указанных количеств газа, опыт тотчас же повторяют вновь без разборки прибора.

Таким методом были изучены скорости поглощения углекислоты водой и водным раствором щелочей. Для того, чтобы поверхность жидкости в самой бюретке не участвовала в процессе абсорбции ее закрывают небольшой каплей парафинового масла, которую раз навсегда предварительно вводят в бюретку.

Применение этого метода к скоростям абсорбции NH_3 не дало удовлетворительных результатов, т. к. аммиак поглощается водой настолько быстро, что наблюдатель не успевает сделать никаких расчетов.

Поэтому описанный выше метод был немного изменен: вместо опускающейся бюретки ввели небольшой стеклянный газгольдер, наполненный NH_3 , над парафиновым маслом (рис. 2). При этом пришлось немного изменить методику самих отсчетов. Держа в руках конец шнура d , помощью опускания колола H , поддерживают уровень в D постоянным. Затем одновременно пускают секундомер и отмечают положение уровня парафинового масла соответственно делениям газгольдера. Через определенный промежуток времени, поворотом крана e отключают абсорбционное пространство D от газгольдера и измеряют количество поглотившегося газа.

Результаты измерений собраны в прилагаемых таблицах, причем таблица 1 и 2 дают примеры отдельных измерений и границы их точности.

Таблица 3 содержит результаты измерений скорости абсорбции CO_2 водой, NaOH трех концентраций: 0,5; 1,0; 1,5% и NH_4OH тех же концентраций.

Таблица 4 содержит измерения скорости абсорбции аммиака водой и растворами кислот: серной, соляной и азотной (разных концентраций).

Выводы к которым можно прийти на основании рассмотрения этих таблиц могут быть резюмированы в следующих положениях:

1) Скорость абсорбции CO_2 в описанных условиях изменяется со скоростью движения жидкости. Грубо ее можно считать прямо-пропорциональной последней, хотя следует сейчас же заметить, что если разделить объем поглощаемой CO_2 за одну минуту на объем протекшей через прибор жидкости, то, повидимому, имеется некоторый оптимум скорости, т. е. более медленные потоки жидкости поглощают относительно большие количества CO_2 .

2) Колонна 7 таблицы 3 дает скорости поглощения CO_2 , рассчитанные на 1 см^2 поглощающей поверхности, 1 минуту времени и поток жидкости равный 100 см^3 в 1 минуту. Колонна 8 дает те же величины, разделенные на содержание щелочи в поглощающем растворе, за вычетом поглощения воды, деленные на процентное содержание щелочи и умноженные на молекулярный вес взятой щелочи.

Как легко видеть из этой колонны „поглощающая способность“ щелочей, в смысле быстроты поглощения, является вообще различной. а) Она больше для едкого натра, чем для аммиака, б) скоростной коэффициент поглощения выше для разведенных щелочей, чем для более крепких в) для 1 и 1,5 процентных растворов он почти постоянен.

3) Что касается скоростей абсорбции NH_3 , то здесь можно отметить следующий странный факт: от прибавки к воде кислот скорость абсорбции увеличивается, но увеличивается только до некоторого предела. Дальнейшее увеличение концентрации кислоты чрезвычайно мало увеличивает эту скорость.

О ДЕЙСТВИИ ХЛОРА НА АЦЕТИЛЕН И ПОЛУЧЕНИЕ ТЕТРАХЛОРЭТАНА И ТРИХЛОРЭТИЛЕНА¹

Н. А. Валяшко и К. Г. Косенко

(Из научно - исследовательской кафедры органической химии в Харькове)

Действие хлора на ацетилен наблюдал Деви² в 1836 году при открытии ацетилена и отметил наступающие мгновенно, даже в темноте, взрывы с большим красным пламенем и отложением угля.

Бертело³ описал сильные взрывы смеси хлора с ацетиленом в рассеянном свете в 1860 году и Веллер⁴ в 1862 году при открытии способа получения ацетилена из карбида кальция, причем взрыв смеси ацетилена с хлором в рассеянном свете и с отложением угля приводится им как характерный признак ацетилена.

Изучение действия хлора на ацетилен было произведено в 1863 - 66 г. Бертело⁵, который в сводке своих работ характеризует это действие, как дающее место разным странностям.

1) Вообще газообразный хлор, смешанный с ацетиленом над водою, на рассеянном свете взрывает почти тотчас же с образованием хлористого водорода и угля. 2) Но иногда случается, что реакция задерживается на несколько минут; затем происходит взрыв без видимого вмешательства каких либо обстоятельств. Взрыв происходит также хорошо с ацетиленом, разведенным во много раз водородом и угольною кислотою, как и с чистым, и происходит одинаково в присутствии избытка хлора, или избытка ацетилена. Он требует содействия рассеянного света, так как в темном ящике, запертом в шкафу, Бертело мог сохранить смесь несколько дней, эта смесь взрывала в тот же миг, когда снималась крышка ящика. 3) Но это не всегда: смесь ацетилена и хлора в равных объемах реагирует в известных случаях постепенно с образованием жидкого хлорюра $C_2H_2Cl_2$. 4) Бертело наблюдал также сначала постепенное поглощение и образование жидкого хлорюра, потом опыт

¹ Работа сделана по заданию и на средства Укрхимтреста. Отчет о работе представлен 30 июля 1930 г. Доложена в заседании Общества Физико-Химических Наук в Харькове 12 июня 1931 г.

² H. Davy Ann. 23, 144, (1837).

³ M. Berthelot. Ann. 116, 1·8, (1860).

⁴ Wöhler. Ann. 124, 220, (1862).

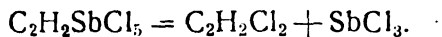
⁵ M. Berthelot. Ann. chim. phys (3), 67, 70 (1863), (4), 9, 427 (1866), Les Carbures d'hydrogene I, 309, (1901).

заканчивался взрывом с отложением угля. 5) Наконец, если сгорание со взрывом происходит после предварительной задержки, то углеводород или сполна разлагается на хлористый водород и уголь, или часть углеводорода дает начало парам, произвольно воспламеняющимся при соприкосновении с воздухом, и представляющим собою хлорацетилен C_2HCl .

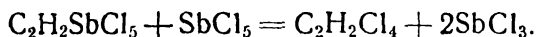
Бертело отмечает, что, несмотря на многие произведенные им опыты, он не успел распознать с достаточной уверенностью условия, определяющие отмеченные им различия в реакции ацетилена с хлором. По его мнению эти различия обуславливаются в некотором виде молекулярною инертностью ацетилена, которая противится наступлению реакции непосредственно в момент смешения. Поэтому все зависит от условий, прекращающих эту задержку, например, от присутствия следов постороннего пара, играющего роль затравки; или еще лучше от различной интенсивности теплового явления, возникающего в момент начала действия.

Бертело и Юнгфлейш¹ в 1869 году показали и путь к обходу этих затруднений при действии хлора на ацетилен, применив вместо свободного хлора, хлор связанный в виде пятихлористой сурьмы.

Сухой ацетилен поглощается пятихлористою сурью с энергичным выделением тепла, которое нужно умерять охлаждением. Когда реактив насытится, получают более сильным охлаждением великолепные кристаллические пластинки, очень об'емистые, представляющие соединение ацетилена с пятихлористою сурью $SbCl_5C_2H$. Это соединение сильно изменчиво, водою разлагается. При нагревании наступает энергичная реакция, идущая дальше произвольно с образованием дихлорэтилена и треххлористой сурьмы:



При нагревании с избытком пятихлористой сурьмы это соединение дает еще более бурную реакцию с образованием тетрахлорэтана и треххлористой сурьмы:



Можно также ацетилен пропускать прямо в нагретую смесь, но не без риска взрыва.

Эти опыты повторил Сабанев² в 1883 году, но ему не удалось получить продукта первой реакции присоединения и $C_2H_2Cl_2$. Поглощение ацетилена шло очень плохо, масса едва нагревалась и часто наступали взрывы, при чем не было получено кристал-

¹ M. Berthelot et Jungfleisch. Compt. rend. LXIX, 542, (1869).

M. Berthelot. Les carbures d'hydrogene 1, 311, (1901).

² Ann. 216, 261 (1883).

лического соединения, а только тетрахлорэтан. Шлегель¹ для смесей хлора с ацетиленом, как и Бертелло, нашел, что в темноте смесь может сохраняться много часов, но взрывает от света даже малой газовой лампы. По Ромеру² же на свету происходит спокойное, очень медленное присоединение с образованием $C_2H_2Cl_2$, которое присоединяет хлор уже значительно быстрее, как этилен, и даже в темноте. При этом Ромер с чистым ацетиленом никогда не наблюдал описанных взрывов. Ромер отмечает, что ацетилен, приготовленный из ацетиленистой меди разложением соляной кислоты, давал при стоянии на стеклянных стенках газометра толстый налет угля и только выдержанный несколько дней ацетилен делался вполне чистым. Ромер приписывает это присутствию нестойких углеводов, могущих способствовать взрывам.

Мунейра³ рядом опытов показал, что смесь ацетилена с хлором, выставленная на рассеянный свет, соединяется всегда без взрыва с образованием тетрахлорэтана $C_2H_2Cl_4$, если только она не содержит кислорода, или газа, способного его давать. Но как только впустить немного кислорода, тотчас же появляется пламя и происходит взрыв. Мунейра дал и способ безопасного приготовления тетрахлорэтана пропусканием совершенно свободных от воздуха хлора и ацетилена в смесь дихлорэтана CH_2Cl-CH_2Cl с хлористым алюминием при температуре $55-60^\circ$, рекомендуя все же большие предосторожности против взрыва. Мунейра предполагает, что взрывы смесей хлора с ацетиленом в присутствии кислорода обуславливаются образованием монохлорацетилена C_2HCl , воспламеняющегося с воздухом. Такой же газ был найден и Бертелло при некоторых взрывах ацетилена с хлором.

Причины взрыва хлора с ацетиленом были довольно подробно исследованы Ньюлендом⁴. По его мнению и по его прямым опытам, присутствие кислорода в смеси хлора с ацетиленом не может быть единственною причиною взрыва и природа действия кислорода остается невыясненной. Также мало обосновано и предположение, что монохлорацетилен является причиною взрыва, оно опирается только на факт, что это соединение само взрывчато. Никто, однако, не показал, что смеси ацетилена и хлора дают начало хлорацетилену, так как нет ни одного экспериментального доказательства в пользу этого предположения.

По опытам Ньюленда нет действия при пропускании ацетилена в гидрат хлора в холодильной смеси, ни на рассеянном, ни на прямом солнечном свете. Выделяющиеся газы между собой также не реагировали и не образовали следов тетрахлор-

¹ Schlegel. Ann. 226. 154 (1834).

² A. Römer Ann. 233, 214, 183 (1836).

³ A. Mouneyrat. Bull. Soc. Chim. (3) 19, 450, 452 (1899).

⁴ J. Nwland, Some reactions of acetylene, Dissert. Notre Dame, Indiana, (1904), 84 ten.

этана. Если же операцию вести в замкнутом сосуде так, чтобы газы собирались над поверхностью жидкости, то происходит взрыв с отложением угля с запахом гексахлорэтана. В другом опыте при низкой температуре 1—2° и в рассеянном свете одновременно впускался хлор в широкую трубку и ацетилен через узкую трубку под слой воды. Тотчас же происходило образование тетрахлорацетилена без всякого взрыва, также и после впуска воздуха. При впуске избытка хлора произошло воспламенение и появление спокойного пламени возле трубки, приводящий хлор; при уменьшении притока хлора — опять ровное соединение (без пламени) в тетрахлорэтан. При горении отлагалось большое количество угля. Другую характеристику явления взрыва, по Ньюлэнду, является образование гексахлорэтана, который при горении ацетилена в атмосфере хлора образуется в достаточном количестве и может быть взогнан из угольной массы в прозрачных кристаллах. При бурных разложениях после взрыва можно также заметить слабый запах гексахлорэтана и не наблюдалось никаких других замещенных соединений. Таким образом при спокойном соединении хлора с ацетиленом образуется только тетрахлорэтан, а при самопроизвольном возгорании — угольные массы и гексахлорэтан.

Ньюлэнд, на основании этого, приходит к заключению, что взрывы смесей ацетилена с хлором обуславливаются энергией реакции между двумя газами:



Теплота, выделяющаяся при разложении молекулы ацетилена с образованием гексахлорэтана и при образовании хлористого водорода, будет достаточною, чтобы вызвать распространение взрыва в остающейся смеси ацетилена с хлором по реакции:



В опыте при 100° отмечено, что при разбавлении ацетилена паром взрывов в колбе не наблюдается, но в холодильнике происходит воспламенение, причем пламя по желанию можно остановить или вновь вызвать регулировкой тока ацетилена.

Это все приводит Ньюлэнда к выводу, что наряду с присутствием кислорода и влиянием диффузного света, при взрывах должно признать важным фактором и энергию реакции между такими активными агентами, как ацетилен и хлор.

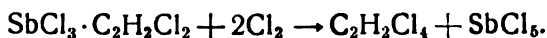
В опытах, проведенных Ньюлэндом в реторте, нагреваемой на воздушной бане при температуре в 140 и 230°, при правильной регулировке количества газов, происходило также соединение хлора с ацетиленом без пламени и взрывов, с образованием тетра и частично гексахлорэтана; причем при второй температуре внизу реторты было обнаружено и значительное отложение угля, указывающее на спокойное сгорание в темноте.

Ньюлэнд изучил далее хлорирование ацетилена в присутствии многих хлоридов и хлорирующих веществ.

Из многих его опытов приведем хлорирование ацетилена с пятихлористой сурьмой, представляющее наибольший интерес, так как этот способ получил техническое применение.

Ньюлэнд повторил опыт Бертелло и Юнгфлейша и нашел, что вообще $SbCl_5$ поглощает ацетилен быстро, но иногда, по невыясненным причинам, реакция сначала шла удивительно слабо, как было описано Сабаневым. После пропуска газа и оставления стоять день реакция шла энергичнее, и в одном случае пятихлористая сурьма начала поглощать так энергично, что потребовалось охлаждение водою. При этом теплота начала выделяться минут за пятнадцать до второго впуска ацетилена в аппарат. По Ньюлэнду сначала идет растворение ацетилена, химическое же соединение следует только при стоянии через некоторое время.

По Бертелло и Юнгфлейшу тетрахлорэтан получается при перегонке соединения $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ с избытком $SbCl_5$. Ньюлэнд нашел, что можно обходиться меньшим количеством $SbCl_5$. После первого насыщения ацетиленом и получения соединения, по Ньюлэнду, $SbCl_5 \cdot C_2H_2 \cdot Cl_2$ продувают для удаления избытка ацетилена воздух и пропускают сухой хлор. Хлор поглощается с большою жадностью при выделении тепла, так что требуется охлаждение. При этом первоначальное соединение разлагается с образованием тетрахлорэтана и пятихлористой сурьмы:



Теперь $SbCl_5$ опять присутствует в растворе и может поглощать ацетилен после выдувания избытка непоглощенного хлора воздухом. Операция последовательного пропуска ацетилена и хлора, по Ньюлэнду, может продолжаться неопределенно долго, но он из практических соображений не рекомендует вести реакцию дольше образования четырехкратного количества тетрахлорэтана по отношению взятой $SbCl_5$. Взрывы не происходят, если избытки непоглощенных газов выдуваются воздухом перед впуском второго газа, в противном случае происходят легкие взрывы. За поглощением газов можно следить по выделяющейся теплоте. Под конец реакции пропускают хлор и затем продукт подвергают дистилляции. Некоторое количество $SbCl_5$ переходит в дестиллят и удаляется промыванием крепкой соляной кислотой. Получается чистый тетрахлорэтан без следов дихлорэтилена и каких либо загрязнений. Вместо дистилляции продукт реакции может быть разложен водою. По Бертелло и Юнгфлейшу образующееся при поглощении ацетилена сурьмянистое соединение $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ водою разлагается. Ньюлэнд¹ же нашел что продукт реакции ацетилена с пятихло-

¹ Nieuwland, стр 134.

ристой сурьмой водою не разлагается, а при вливании в воду дает тяжелый аморфный осадок, растворимый в органических растворителях и разлагаемый крепкою кислотою с выделением тетрахлорэтана. Ближе состав осаждающегося водою соединения не был изучен.

Сопоставляя вышеприведенные данные, нужно прийти к выводу, что вопрос о происхождении взрывов смесей хлора с ацетиленом остается до сих пор не разъясненным.

Монохлорацетилен C_2HCl , который по Бертелло и Мунейра обуславливает взрывы, был получен Валлахом¹ разложением хлоракриловой кислоты щелочью и описан, как очень нестойкое соединение, взрывающее желтым пламенем с отложением угля, и Гофманом и Кирмройтером² обработкою трихлорэтилена алкогольным раствором едкого калия и характеризуется также, как легко воспламеняющийся газ. По Нефу³ ацетилен может вляться в изомерной форме ацетилидена $H_2C=C$, а монохлорацетилен Валлаха имеет строение монохлорацетилидена $ClHC=C$ и поэтому является очень нестойким, склонным к саморазложению. Против ацетилиденовых форм для галоидоацетиленов, установленных Нефом по продуктам окисления, привел очень веские возражения Бильц⁴, показавший, что при окислении для установления строения замещенных ацетиленов и этиленов происходит очень легко перемещение галоидов на подобие пинаколиновой перегруппировки. По работе Ингольд⁵ ацетилен показывает явление тавтомеризма, аналогично HCN , и его газ содержит в равновесии очень малое количество изоацетилена: $HC\equiv CH \rightleftharpoons H_2C=C$. Соответственно этому и моногалоидные ацетилены являются тавтомерными веществами, имеющими нормальные ацетиленовые и изоацетиленовые фазы $HC\equiv CCl \rightleftharpoons ClHC=C$.

Монохлорацетилен, по Ингольд, обладает крайне отвратительным запахом, ядовит и предательски взрывчат, он может взрывать во время работы с ним от очень ничтожных причин. При охлаждении твердым ангидридом угольной кислоты и эфиром дает бесцветную жидкость, закипающую при $32-30^\circ$ и взрывающую при этом с большою силою.

Другую причину взрыва может быть образование недавно более подробно изученного симметричного дихлорацетилена. По Отту, Оттемайеру и Паккендорфу⁶ дихлорацетилен получается при пропускании паров трихлорэтилена при 130° над твердым, гранулированным едким кали, обезвоженным на-

¹ Wallach. Ann. 203, 87 (1880).

² Holmann und Kirmreuter B. 41, 317 (1906).

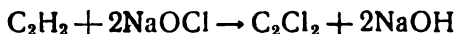
³ Nef. Ann. 236, 230 (1897).

⁴ H. Biltz. B. 46, 145 (1913).

⁵ E. H. Ingold. Jour. Ch. Soc. 128, 158 (1924).

⁶ E. Ott, W. Ottmeyer u. K. Packendorff. B. 63, 1941 (1930).

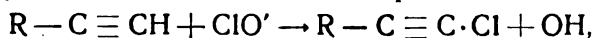
греванием до 200°. По Штраусу, Коллеку и Гейну¹ при обработке ацетилена водным раствором хлорноватистых солей удивительно быстро и гладко замещаются оба водорода ацетилена хлором с образованием дихлорацетилена



причем реакция идет в щелочном растворе и лучше в присутствии значительных количеств щелочи.

По Штраусу с сотрудниками дихлорацетилен представляет безцветную жидкость, кипящую при 32°. При самом ничтожном соприкосновении с кислородом взрывает с невероятной силой, вообще же не показывает какой либо особой склонности к распадению и светостойчив. Строение было установлено переводом в дихлор-тетрабром-этан $\text{Br}_2\text{CCl}-\text{CClBr}_2$. По Отту с сотрудниками дихлорацетилен обладает таким же отвратительным запахом, как и диiodацетилен. Если его пары пропускать через воду в атмосферу, то каждый пузырек тотчас же воспламеняется и сгорает с сильным выделением сажи. При сильном разбавлении его паров азотом или двуокисью углерода выходящие пузырьки дают белые дымовые кольца, причем ясно слышен запах фосгена. Если открыть сосуд, наполненный паром дихлорацетилена, то наступает сильный взрыв, причем распадение, начавшееся в одном месте вследствие горения, распространяется как начальное воспламенение; распадение со взрывом этого эндотермического соединения происходит и при перегревании выше 130°. Наоборот, при растворении в эфире дихлорацетилен (5—10%) поддается аутооксидации, даже при пропускании кислорода, очень медленно. Раствор в тетрахлорэтано реагирует очень энергично. При этом аутооксидация ведет к образованию, главным образом, фосгена, окиси углерода и двуокиси углерода. Здесь оправдываются данные Бильца, что при окислении идет перемещение галоида, так как присоединением атомов брома и иода точно установлена для дихлорацетилена симметрическая формула $\text{CCl}=\text{CCl}$.

В работе Штрауса с сотрудниками очень важным является установление легкого образования дихлорацетилена действием солей хлорноватистой кислоты, особенно легко в присутствии щелочи. На основании последнего автор принимает, что реакция идет между ацетиленом и ионами хлорноватистой кислоты:

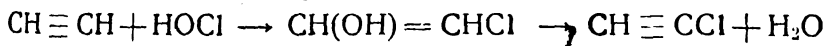


т. е. положительный хлор иона ClO' обменивается на водород ацетилена. Влияние щелочи обуславливает здесь образование большого количества ионов хлорноватистой кислоты, имеющей в свободном состоянии очень малую концентрацию ионов.

¹ F. Straus, L. Kollek u. W. Heun. B. 63, 1868 (1930); Нем. пат. 495787 (1930); I. G. Farbenindustrie Ant. Ges. Frankfurt a. M., Chem. Zentralbl. (1930) II, 1439.

О действии свободной хлорноватистой кислоты на ацетилен имеется мало данных, но возможно, что в условиях повышения концентрации ионов, она будет действовать также, как и ее соли. По опытам Н. Витторфа¹ при взбалтывании или пропускании ацетилена через 2,5% раствор хлорноватистой кислоты при 0° нет никакого действия даже в течение пяти часов, повышение же температуры до 40—50° вело обыкновенно к сильным взрывам, но поглощения газа не наблюдалось. В особо конструированном аппарате, только с малым пространством над жидкостью для взрывов, избежать которых ему не удалось, а он мог их только ослабить затенением и другими приемами, Витторф достиг довольно быстрого поглощения ацетилена хлорноватистой кислотой при температуре 75—80°. При этом в качестве главных продуктов реакции им были выделены дихлоруксусные альдегид и кислота. Так как хлорноватистая кислота обладает наряду с хлорирующим действием и сильным окислительным свойством²; а по Бильцу при окислении хлорозамещенных ацетиленов хлор легко испытывает перегруппировку, то для образования дихлоруксусных альдегида и кислоты необходимо первоначальное образование симметричного дихлор-ацетилена.

Возможно при действии хлорноватистой кислоты на ацетилен образование и монохлорацетилена. Ход реакции образования хлорозамещенных ацетиленов можно принять согласно со Штраусом с сотрудниками, как действие ионов хлорноватистой кислоты на ацетилен, или как присоединение хлорноватистой кислоты с последующим отщеплением воды.



Хотя такое течение реакции Штраус считает в высшей степени невероятным.

Принимая возможность образования тем или иным путем при действии хлорноватистой кислоты на ацетилен моно- и дихлорацетилена³, а образование хлорноватистой кислоты при гидролизе хлора³ за счет влаги, присутствующей в газе, можно предположительно заметить и при действии хлора на ацетилен образование взрывчатых моно- и дихлорацетиленов

Ввиду же разнообразия условий, при которых происходят взрывы, нужно предположить, что существует ни одна, а ряд причин, вызывающих взрывы, разыскание которых остается открытым для дальнейших исследований.

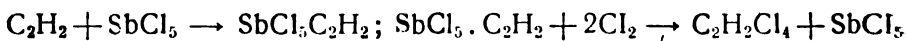
Предыдущими работами показана также возможность обойти практически эти затруднения применением переносчиков хлора и соблюдением некоторых предосторожностей. Техника и пошла по этому направлению.

¹ Ж.Р.Ф.Х.О. 32, 88 (1900).

² Abeggs. Handb. d. anorg. Chemie IV, 2, 159.

³ А. А. Яковкин. Zeitschr. f. phys. Chemie 29, 613, (1899).

Техническое приготовление тетрахлорэтана впервые было осуществлено в 1903 г. Консорциумом для электрохимической индустрии в Нюрнберге¹ по способу, основанному на открытии Бертелло и Юнгфлейша — действия пятихлористой сурьмы. Сухой ацетилен и хлор попеременно или одновременно, но в разных местах аппарата, проводят в пятихлористую сурьму, свободную от хлора и лучше разбавленную тетрахлорэтаном. Ацетилен поглощается с образованием соединения $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ по Бертелло и Юнгфлейшу, а по патенту поглощает еще и вторую молекулу ацетилена с образованием двойного соединения $SbCl_5 \cdot 2C_2H_2$. Затем в эту жидкость пропускают хлор, который связывается по четыре атома на каждую молекулу ацетилена и дает тетрахлорэтан и опять $SbCl_5$, реагирующую снова с ацетиленом.



$SbCl_5$ даже при очень значительном разбавлении образующимся тетрахлорэтаном остается активной и реакция поглощения ацетилена идет с достаточною скоростью. Продукт реакции, содержащий менее 1% сурьмы подвергают фракционированной перегонке. При этом $SbCl_5$ большею частью отщепляет хлор, который частью выделяется, а частью хлорирует до пента и гексахлорэтана и переходит в $SbCl_3$. Последний кипит при 220° и легко отделяется от $C_2H_2Cl_4$, t° к. 146°. Отогранный тетрахлорэтан, содержащий немного сурьмы и хлористого водорода, очищается водою с прибавлением извести, или мела и ректифицируется с паром. Выходы до 95% примененного ацетилена.

По патенту реакцию ведут, пропуская ацетилен и хлор в два отдельных колокола, снабженных мешалками и погруженных в контактную жидкость, находящуюся в ванне, переделенной перегородкой. При работе мешалок жидкость через отверстия в перегородке циркулирует из одного отделения в другое и насыщается попеременно тем или другим газом.

По патенту Томпкинса² в Глазгове для предупреждения взрывов, легко наступающих при введении ацетилена в $SbCl_5$ — прибавляют заранее $SbCl_3$. Последняя связывает хлор частично диссоциированной пятихлористой сурьмой. По Томпкинсу ацетилен пропускается в смесь, нагретую до такой температуры, что образующееся соединение $SbCl_5 \cdot C_2H_2$ тотчас же реагирует с избытком $SbCl_5$ при образовании тетрахлорэтана, который непрерывно отгоняется. Остаток же $SbCl_3$ действием Cl переводится опять в $SbCl_5$.

¹ Consortium für Elektrochemische Industrie in Nürnberg. Нем. пат. 154657, 29/VII 1903. Fr. VII, (1905) 70 и 769. Ullmann. Enzyklopädie der techn. Chemie, (1908), 1, 156.

² Н. К. Томпкинс. Нем. пат. 196321. Ch. Z. 1908, 1504. Ullmann. 1928, 1, 157.

По Садао-Иджи,¹ который изучал разные способы приготовления тетрахлорэтана действием хлора на ацетилен, $SbCl_5$ является лучшим катализатором. Оптимум температуры для поглощения хлора $80—100^\circ$ и для ацетилена $60—80^\circ$. Активность катализатора сохраняется довольно долго, но регенерация его представляет затруднения, выходы довольно хороши, но довольно быстро уменьшаются.

По способу Консорциума электротехнической индустрии тетрахлорэтан готовят в большом масштабе и во многих местах.² Наиболее крупная фабрика тетрахлорэтана и его производных: Общества для электрохимической индустрии Алекс. Ваккера в Бурхгазене пользуется также этим способом.

Способ Консорциума соответствует способу Ньюленда, описанному почти в то же время.

В 1904 г. Зальцбергерверк Нойстасфурт³ был заявлен патент в котором вместо $SbCl_5$ применяется хлористая сера S_2Cl_2 с прибавлением порошка железа или железных соединений. Хлористая сера сама без железа не действует. В смесь проводят ацетилен, умеряя реакцию охлаждением, для получения тетрахлорэтана и нагревают для гексахлорэтана. Когда ацетилен станет слабее поглощаться, пропускают быстрый ток хлора почти до насыщения и затем опять ацетилен и т. д. Для получения тетрахлорэтана под конец насыщают ацетиленом и дестилируют при 147° или перегоняют с водяным паром, сера остается и превращается в хлористую серу. Для получения гексахлорэтана пропускают под конец хлор при температуре кипения. При охлаждении из смеси осаждаются кристаллы гексахлорэтана.

Такой же способ описан Михелем⁴, который в смесь хлористой серы S_2Cl_2 с 1% восстановленного железа пропускает сначала хлор, затем ацетилен, попеременно выдувая каждый газ угольною кислотою для получения тетрахлорэтана при 40° , для гексахлорэтана при температуре кипения. Этот способ послужил основанием предыдущему патенту.

Линдгольмом⁵ были заявлены способы соединения ацетилена с хлором при разбавлении индифферентным газом или без разбавления под влиянием постоянного источника света, кварцовой ртутной лампы, лучей Рентгена и др. при этом для каждой смеси хлора с ацетиленом подбирается такая интенсивность лучей, чтобы взрыв не наступал. Эти патенты не получили технического значения.⁶

¹ Sadao Igi. Jour. Chem. Ind., Japan 1920, 1217, через M. Vincens. Le Revue de Chim. Industr. 1928, 224. u. Journ. Chem. Soc. Abstr., 1921 i, 841.

² I. H. Vogel. Das Acetylen, (1923), 299; Ullmann. I, 158.

³ Salzbergerwerk Neustassfurt. Нем. пат. 174068, Fr. VIII (1905—1907), 18.

⁴ F. Michel. Zeitschr. für ang. Ch. 19, 1095 (1906).

⁵ L. H. Lindholm, нем. пат. 291705 и 204516, Fr. IX (1908—10) 18.

⁶ Ullmann. I, 157.

Способ химической фабрики Гризгейм Электрон во Франкфурте¹ основывается на наблюдении, что тетрахлорэтан безопасно и с количественным выходом можно приготовить, если хлор и ацетилен, до их соединения, смешать с твердым телом, не вступающим с ним в реакцию и безопасную смесь провести вместо реакции катализатором. Твердым разбавителем может быть песок, шлаки и проч. с соответствующим размером зерна. Последние не должны быть так велики, чтобы в пространстве между ними происходили вспышки, но и не слишком малы, чтобы не затруднять прохода газов.

Трубка, с охлаждением, заполняется в нижней части грубными зернами кварца, в средней, охлаждаемой части смесью тонкого песка с кусочками или порошком железа и в верхней части, куда входят проводящие газы трубки, только песком. Ацетилен и хлор проводятся через отдельные трубки в песок и как только достигнут катализатора железа наступает реакция в зависимости от скорости газов с повышением температуры до 200°, почему нужно уже охлаждение. Образующийся при реакции тетрахлорэтан стекает внизу вертикальной трубки в приемник и после промывки водою и перегонки дает безцветный продукт.

По патенту Компании химических продуктов Алэ и Камарг² способ изменен в том отношении, что хлор и ацетилен пропускаются в контактную массу из железных стружек и битого кварца при непрерывном смачивании контакта охлажденным тетрахлорэтаном с целью понижения теплоты реакции.

По способу Гильперта³ хлор и ацетилен проводят без твердого разбавления непосредственно в катализатор. Для катализатора выбирают металлы в кусочках наилучше чугуна, углерод, содержащий феррохром, ферромарганец и т. п. железные сплавы. Опасность взрывов исключается малыми промежутками между кусочками и их большою теплопроводящею способностью. Благоприятное влияние оказывает пропускание сперва хлора, целесообразно при повышенной температуре, причем поверхность кусочков металла превращается частью в хлорид.

В дополнение к патенту Гильперта химическая фабрика Гризгейм Электрон⁴ заявила способ, по которому вместо металлов в кусочках с успехом применяются окиси металлов. Особенно пригодными оказались вещества, состоящие из окиси железа или содержащие его в большом количестве, а именно зерненные колчеданные огарки, глина, боксит. Реакция начинается при посредстве легкого нагревания, а затем идет сама, нужно только заботиться, чтобы температура не поднялась выше

¹ Griesheim Elektron. Нем. пат. 204883, 17/VII 1906, Fr. IX (1907-10) 20.

² Англ. пат. 132757 (1919), Schotz. Synt. organ. Compounds, 1925, 19, нем. пат. 410529 (1919), Ullmann, 1, 158.

³ R. S. Hilpert. Нем. пат. 368892 (1919), Fr. XIV (1926) 105.

⁴ Griesheim Elektron. Нем. пат. 372193 (1926), Fr. XIV (1926) 105.

180°. Выходы почти количественные, выделение угля не наблюдается.

По патенту Орнштейна¹ тетрахлорэтан готовят таким способом, что ацетилен и хлор проводят в тетрахлорэтан, содержащий не летучий катализатор, напр., железо, или взаимодействие вызывается химически действующими лучами.

Гофер и Магдэн² показали, что хлорное железо является действующим катализатором для приготовления тетрахлорэтана. Повидимому и во всех вышеописанных способах катализатором является не железо, а возникающее из него хлорное железо. Ле Флош³ достигает соединения хлора с ацетиленом, переменным насыщением газами активного угля. Акц. Общ. Индустрии обугливания дерева⁴ в Констанце выступило со способами, разработанными на основании наблюдения Ньюленда, что смесь ацетилена с хлором с парами воды не взрывает. Через глиняную трубку, наполненную кусками шамота и нагретую до 500° пропускают смесь 30 л хлора, 18 л ацетилена и 110 г водяного пара. В течение часа получалась смесь 42% $C_2H_2Cl_2$, 42% C_2HCl_3 , 7% $C_2H_2Cl_4$ и 9% продуктов высших замещений. Хлор и ацетилен можно пропускать в любых отношениях и получать другой состав продуктов, причем при применении менее двух объемов хлора главным продуктом является $C_2H_2Cl_2$ и особенно C_2HCl_3 , при взятии более 2-х объемов хлора возрастает количественно $C_2H_2Cl_4$ за счет первого. Влияют скорость газов и температура, последняя наиболее благоприятна между 400—600°. При применении более низких температур вводят катализаторы $CaCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$. Пар целесообразно заранее сполна или отчасти перегреть. Нежелательных побочных реакций не наблюдается.

Все описанные выше способы технического приготовления тетрахлорэтана в главных чертах могут быть разбиты на три группы: 1) с жидкими разбавителями и катализатором $SbCl_5$ в способе Консорциума и с $FeCl_3$ в способах Орнштейна и Зальцбергверка; 2) с твердым разбавителем или без него, но твердой контактной массой, содержащей железо и 3) способ Гризгейм Электрона разбавление паром с твердой контактной массой и при высокой температуре.

Трихлорэтилен в большинстве технических способов получается из тетрахлорэтана отщеплением хлористого водорода.

По патенту Консорциум для Электрохимической Индустрии⁵ нагревают тетрахлорэтан с известковым молоком (углекислыми

¹ Нем. пат. 241559 (1909) Ullmann, I, 158.

² E. Höfer и Mugden. Ам. пат. 985528 (1910).

³ Le Floch. Фр. пат. 491200 (1919).

⁴ Holzvelkohlungs-Industrie Akt. ges. Нем. пат. 387452 (1921), Fr. XIV (1926),

⁵ добавл. пат. Chem. Zentr. (1922), IV, 941; 1977, II, 1896; (1925), I, 1010.

⁶ Consortium für Elektro-chemische Industrie Нем. пат. 171900 (1905), Ch. Zentr.

(1906), II, 571.

С. П. Л.

щелочами, мелом) при перемешивании в котле с фракционированною надставкою. Образующийся трихлорэтилен при этом отгоняется. Побочных продуктов не образуется. По добавлению к патенту той же фирмы¹ вместо водных взвесей с успехом применяется твердый гидрат кальция при нагревании при хорошем перемешивании с обратным холодильником в течение 12 часов, затем трихлорэтилен отгоняют.

Компания химических продуктов Алэ и Камарг² вместо извести применяет аммиак, пропуская его в виде газа в смесь тетрахлорэтана и воды или смесь тетрахлорэтана, воды и аммиака нагревают в автоклавах. Выход трихлорэтилена 92—96%.

Другие способы отщепления хлористого водорода от тетрахлорэтана основаны на действии высокой температуры. Бертелло и Юнпфлейш³ еще в 1869 г. показали, что при нагревании тетрахлорэтана в запаянной трубке до 300° отщепляется хлористый водород и образуется трихлорэтилен:



При продолжении реакции, повидимому, происходит образование C_2Cl_2 дихлорацетилена, полимеризующегося в гексахлорбензол C_6Cl_6 при температуре в 360° уже сполна. По Томпкинсу⁴ при пропускании тетрахлорэтана через медную трубку с пемзой при 400—500° образуется трихлорэтилен и гексахлорбензол.

По патенту Гризгейм, Электрон⁵ облегчают отщепление хлористого водорода от тетрахлорэтана тем, что пары его проводят при 300° через трубку, заполненную хлоридами двухатомных металлов, напр., хлористым кальцием или барием. По патенту химической фабрики Буккау⁶ применяют вместо хлоридов окись тория.

По способу Кёрнера и Зухи, патентованному Обществом для электрохимической Индустрии А. Ваккера⁷ пары хлорированного этана, особенно $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, проводят через нагретый поглощающий уголь, лучше костяной. Так, при 300—310° было получено 95% фракции с темп. кип. ниже 100° и состоящей главным образом из трихлорэтилена. А по способу Консорциума для Электрохимической Индустрии⁸ тетрахлорэтан пропускают

¹ Нем. пат. 208834 (1907), Fr. IX (1906-10) 23

² Нем. пат. 351463 (1921) M. Vincens. La Revue de Chim. industr., (1925) 37, 227.

³ M. Berthelot. Les Carbures d'hydrogene, I, 314

⁴ Нем. пат. 222622 (1907) Ullmann, 160.

Англ. пат. 12493, H. K. Tompkins u the Clayton aniline Co Manchester, Fr. IX (1908-10), 23.

⁵ Нем. пат. 263457 (1912) Ullmann, 160.

⁶ Буккау. Нем. пат. 274782. (1912) Ullmann, 160.

⁷ A. Wacker. Gesellsch. f. Elektroch. Ind. (W. Körner и A. Suchy) 464320 (1925) Chem. Zentr. (1929), I, 1044.

⁸ Англ. пат. 302321 (1928), Chem. Zentr. (1929), II, 794.

с большой скоростью при 500° над телами с большою поверхностью, как пемза, силикогель, уголь и т. п. в соответствующей реакционной камере.

Затем в последнее время опубликованы способы Акц. Общ. Индустрии обугливания дерева для получения смеси хлорированных углеводов с преобладающим содержанием трихлорэтилена, приведенные при тетрахлорэтано, при непосредственном действии хлора на ацетилен в присутствии паров воды при 400—600°.

По французскому патенту Альберта Майера¹ действуют на 1 объем ацетилена 2 объемами хлора при 25° и получают смесь 70% трихлорэтилена, до 15% дихлорэтилена, до 5% тетрахлорэтана и 10% высших хлоридов. Разделение достигается фракционированной перегонкой.

Экспериментальная часть

Испытание способов с железным катализатором

Нами для первых испытаний приготовления тетрахлорэтана был избран способ патента № 204883 Гризгейм Электрона с твердым разбавителем и катализатором железом, в модификации английского патента № 132757, 1919 г. Компании химических продуктов Алэ и Камарг и в приборе, подобном изображенному у Шотца².

Поставлен был ряд опытов, приведших к подбору величины зерна катализатора железа, длины слоя катализатора и температуры. При этом выяснилось, что реакция при охлаждении не идет; слабо идет при температуре в 60—70°, лучше идет при 100° и выше. Опыты проводились, пропуская газы в отношении 1 об. ацетилена и 2 об. хлора в количествах от 5 до 8 л ацетилена. Ввиду отмеченной выше особенности реакции соединения хлора с ацетиленом, работу приходилось вести с большой осторожностью. Действительно первые опыты были мало обнадеживающие, ничего почти не получалось, но вспышки и взрывы следовали один за другим. Затем подбором вышеуказанных условий достигнуто было наступление реакции с образованием жидких продуктов хлорирования и без искр в трубке с катализатором, но вспышки в отходящих газах происходили даже в неожиданных условиях, напр., при переливании продукта реакции в делительную воронку. Сделано было более десяти опытов, причем последние опыты дали спокойное течение реакции и без взрывов и вспышек в отходящих газах.

Снаряжение трубки (рис. 1) твердый разбавитель — измельченный гранит, размер зерна в верхней части 1,5-2 мм и в нижней около 3 мм; катализатор в равных частях с гра-

¹ Albert Maier. Фр. пат. 655930 (1928), Chem. Zentr. (1929), II, 1344.

² S. P. Schotz, Synthet. org. Comp. (1925), 20.

нитом, чугунные стружки, предварительно обработанные щелочью и кислотой и затем в самой трубке хлором, диаметр трубки 18 мм, длина контакта 35 см. Пропускалось до 6 л ацетилена, хлора избыток. Продукт реакции — при вспышках, темного цвета жидкость тяжелее воды, без вспышек, жидкость желтого цвета.

При втором опыте пропущено было 5,5 л ацетилена, собрано сырого продукта, желтоватого цвета 31 г, что соответствует превращению около 78 % взятого ацетилена¹ в сырой тетрахлоэтан. После просушивания хлористым кальцием, продукт реакции начинал кипеть при 135° и перегонялся почти сполна между 143—145° (темпер. кип. тетрахлоэтана 144°). Перегнанного продукта получено было 27 г. В другом опыте с той же трубкой получилось тоже около 78 % теоретического.

Ориентировочно были поставлены еще опыты с другими катализаторами. С активированным углем — сильный взрыв, в более осторожных условиях, отсутствие образования жидких продуктов и вспышка в приходящих и отходящих газах. Опыты с железною рудой Божедаровского рудника с содержанием 64 % железа, длина контакта 40 см, температура нагревания до 100°, реакция не шла, но что интересно, не было взрывов и вспышек ни в трубке, ни в отходящих газах.

Затем были повторены опыты с тем же железным катализатором, но со вновь заряженной трубкой. Опыты проводились в условиях аналогичных вышеописанным опытам, давших выход тетрахлоэтана до 78 %.

Оказалось, что в начале работы с новой трубкой, реакция всегда протекала плохо, наблюдались вспышки в приемнике и выход тетрахлоэтана не превышал 40 %. При дальнейшей работе с тем же контактом реакция шла лучше: вспышки

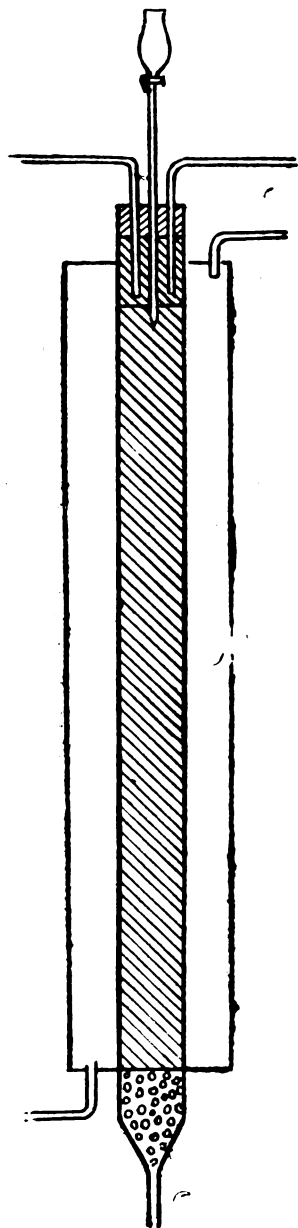


Рис. 1

¹ Измерение количества ацетилена производилось в градуированном газометре при 20° и определенном давлении в газометре, с поправкой на влажность, среднем 775 мм.

становились единичными и выход тетрахлорэтана постепенно повышался, доходя до 78%.

В одном из опытов со вновь заряженной трубкой, после предварительной обработки ее хлором, было пропущено в течение $2\frac{1}{2}$ часов 4 л ацетилена со скоростью от 0,25 л до 0,75 л в 10 минут. Вспышки в приемнике происходили часто. Всего собрано сырого продукта реакции 13 г, что составляет около 45% теоретического выхода. Далее при работе с той же трубкой в течение 4-х часов было пропущено 5 л ацетилена и собрано сырого продукта реакции 20 г. Затем в течение $3\frac{1}{2}$ час. пропущено ацетилена 6 л; собрано продукта реакции 35 г, что составляет около 81% теор. выхода тетрахлорэтана.

Роль катализатора в изучаемой нами реакции с железным контактом повидимому играет хлорное железо, которое образуется при реакции.

Все опыты мы проводили со влажными газами, а это вело к тому, что очень гигроскопическое хлорное железо, образующееся при реакции, поглощая влагу, замазывало поры контакта и делало контакт мало пригодным для работы, так как газы не могли в достаточной мере проходить через него. Поэтому мы поставили ряд опытов с сухими газами. Хлор сушился серной кислотой, а ацетилен серной кислотой и карбидом кальция. Реакция вначале шла плохо, выход тетрахлорэтана не превышал 35%. Повторные опыты с той же трубкой, при тех же условиях медленно повышал выход, доводя его до 60%.

В одном опыте с сухими газами, вначале работы, после предварительной обработки контакта хлором, в течение $2\frac{1}{2}$ часов, было пропущено ацетилена 4 л, а сырого продукта реакции собрано было только 12 г, что составляет около 41% теоретического выхода. Продолжая тот же опыт, мы вначале опыта контакт смочили 5 г тетрахлорэтана. Вспышки в отходящих газах не прекращались, но выход продукта реакции постепенно повышался.

В условиях работы с сухими газами повидимому мало образуется хлорного железа, а поэтому реакцию, по крайней мере, вначале необходимо вести при более высокой температуре.

Все вышеприведенные опыты мы проводили в стеклянных трубках, которые часто при обогревании лопались, особенно при повторных опытах, а это не дало нам возможности установить долговечность каждой новой зарядки.

Дальнейшие опыты необходимо вести в железных трубках.

Намеченное в начале работы испытание в качестве катализаторов хромовой и марганцевой стали, а также боксита и колчеданных огарков, на которые указывали некоторые патенты, провести не могли, так как Химтрест своевременно не доставил нам указанных веществ.

Проведенные опыты с твердым, железным катализатором показали, что по этому способу можно готовить тетрахлор-

117

этан, был достигнут выход до 78—81 % и в небольшом приборчике было получено в ряде опытов около 350 г вещества.

Но опыты также показали, что этот способ требует дальнейшей проработки и выработки конструкции соответствующего прибора, устраняющего ряд затруднений в работе, и дальнейшего испытания катализаторов с определенным химическим составом.

Испытание способа с сурьмяным катализатором

В основание опытов был взят способ Консорциума¹, применяющий в качестве катализатора смесь пятихлористой

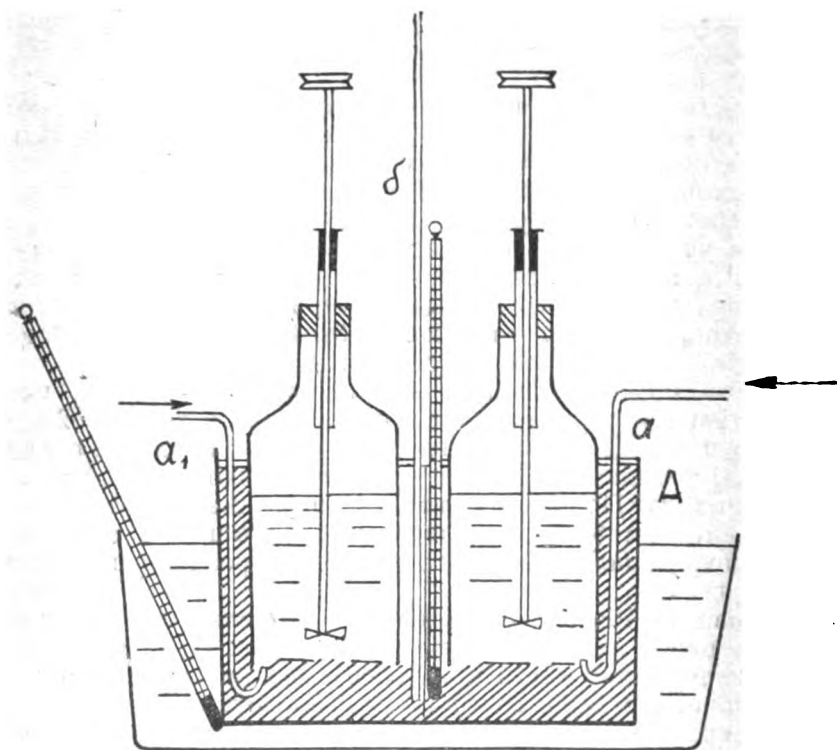


Рис. 2

сурьмы с тетрачлорэтилом. После предварительных опытов в открытой колбочке с попеременным пропуском хлора и ацетилена в катализирующую жидкость был сконструирован приборчик, сходный с описанным в патенте Консорциума.

¹ Consortium für Electrochemische Industrie in Nürnberg. Нем. пат. 154657 29/VII (1903). Fr. VII, (1905), 10 и 769. Ullmann. Enzyklopädie d. techn. Chem. (1928) I, 156.

Стеклянный сосуд А со смесью пятихлористой сурьмы и тетрахлорэтана закрывался герметично крышкой, сделанной из нескольких слоев фанеры. В крышку вставлялись: два стеклянных колокола с мешалками, трубки *a* и *a*₁, подводящие газы под колокола, термометр и предохранительная трубка *b*. Сосуд А переделался железною перегородкою, не доходящею до дна. Хлор пропускался под один колокол, ацетилен под другой. Железная перегородка во время реакции несколько раз разедалась хлором и катализирующая жидкость содержала железо. Перемешивание жидкости под колоколами велось в разных направлениях. Весь прибор был поставлен в стеклянную ванну. В реакционный сосуд наливалась смесь из тетрахлорэтана и SbCl_5 в таком количестве, чтобы колокола погрузились в жидкость.

Пятихлористую сурьму мы готовили сами¹ из металлической сурьмы и вводили в реакцию SbCl_5 с некоторой примесью SbCl_3 , кипящую при 165—175° и содержащую 39,8% Sb^2 .

Тетрахлорэтан был получен нами при хлорировании ацетилена с твердым железным катализатором и был свежее перегнанный (т. к. 144—145°).

Для опыта было взято 515 г пятихлористой сурьмы и 150 г тетрахлорэтана. Первым впускался ацетилен и пропускался до тех пор, пока не начнут выпадать из реакционной смеси кристаллы. Температура реакционной смеси вначале быстро поднимается до 75—80°. Чтобы избежать дальнейшего поднятия температуры, ведется умеренное охлаждение всего приборчика водою. После этого одновременно с ацетиленом под другой колокол пропускался хлор.

Вначале реакции газы поглощаются очень энергично, позже, при все увеличивающемся разбавлении катализатора образующимся тетрахлорэтаном, температура реакции понижается и поглощение газов уменьшается. Тогда без охлаждения реакция ведется при 60—70°, регулируя температуру скоростью тока газов. После наступления еще большего разведения катализатора, приборчик нужно подогревать горячою водою, следя за тем, чтобы температура реагирующей смеси не понижалась ниже 65—70° и реакция велась при 85—90°. За притоком газов легко следить по подтягиву жидкостей под колоколами; если

¹ Удобный способ приготовления пятихлористой сурьмы, примененный нами заключался в действии хлора на измельченную металлическую сурьму с прибавлением к ней небольшого количества треххлористой сурьмы в колбочке, снабженной мешалкой. Треххлористая сурьма нагреванием расплавлялась, пускалась в ход мешалка и вводился хлор, при этом хлор спокойно вступал в соединение с сурьмою. Небольшие вспышки появлялись только при сильной струе хлора, при чем масса сильно разогревалась. В этих случаях колба охлаждалась водою.

² Сурьма определялась по способу Gubry (Z. für analyt. Chemie 32, 415 (1893)) титрованием $\frac{1}{10}$ и раствором бромноватокалиевой соли после восстановления пятихлористой сурьмы сернистою кислотою. Способ очень удобный для контроля содержания сурьмы в контактной смеси.

уровень их понижается, это указывало на избыток газа и тогда соответственно уменьшался пуск данного газа. Также недостаток одного из газов легко заметить по поднятию уровня жидкости под колоколами и даже в приводящих газ трубках.

Взрывы и вспышки в наших опытах были не часты и происходили большею частью при неосторожном впуске хлора при открытии вентиля хлорной бомбы. В виду того, что сосуд с жидким катализатором мы снабжали длиною, предохранительною трубкою, такие вспышки не угрожали целости приборчика. Необходимо следить также за тем, чтобы не переполнялся жидкостью приборчик и перемешивание в колоколах жидкостью было в верхних слоях, граничащих с газами. В наших опытах мы учитывали только скорость пропускания ацетилена. Последняя колебалась от 1 л в 3 минуты до 1 л в 6—7 минут.

Всего было пропущено 465 л ацетилена¹ но не достигнуто однако предела поглощения газов катализатором. Для установления предела поглощения ацетилена была приготовлена смесь из 100 г $C_2H_2Cl_4$ и 2,5 г $SbCl_5$ (1% Sb) и насыщалась ацетиленом в колбочке при энергичном перемешивании. Через 10 минут после начала пропускания ацетилена смесь начала разогреваться, что указывает на то, что поглощение ацетилена идет в этих условиях, но довольно слабо. По данным Ньюленда поглощение идет неопределенно долго, по данным патентов поглощение идет даже при очень значительном разбавлении до 1% Sb^2 .

Всего было получено продукта реакции 3700 г. Вычтя из него первоначально взятую смесь тетрахлорэтана и $SbCl_5$ в количестве 665 г мы получим количество продукта реакции, равное 3035 г, что составляет около 88 % теорет. выхода тетрахлорэтана, высчитанного на израсходованный ацетилен.

Для отделения тетрахлорэтана от сурьмяного контакта реакционная смесь встряхивалась два-три раза с разведенной соляной кислотой, затем промывалась несколько раз водою и, под конец, слабым раствором соды и водою. Высушенный хлористым кальцием продукт перегонялся при 141—145°.

Вопрос об отделении катализатора и его регенерации является трудным местом способа Консорциума, что и отмечается во многих других патентах. Попытки отделить сурьмяный катализатор от тетрахлорэтана фракционированною перегонкою показали, что хлористая сурьма частично попадает в перегон, главная же часть остается в колбе в виде темной смолистой массы. При обработке конечного продукта реакции еще ацетиленом, при температуре кипения тетрахлорэтана, количество хлористой сурьмы в перегнанном тетрахлорэтано несколько уменьшается.

Тот же самый прибор служил дальше для получения тетрахлорэтана для синтетических опытов, при чем было получено

¹ Измеренного в градуированном газометре при 12³ и при давлении в газометре в среднем 780 мм, с поправкой на влажность.

² Ullmann. (1928) 1, 159.

тетрахлорэтана еще около 7 г. Прибор снаряжался катализирующей жидкостью из 200 г тетрахлорэтана и 400 г пятихлористой сурьмы, приготовленной как выше указано и на этот раз не перегнанной. Кроме того к жидкости прибавлялось еще около 3 г железных опилок, которые во время реакции постепенно переходили в раствор. Во время пропуска хлора и ацетилена и при работе мешалок наступала реакция и шла очень энергично, так что скорость впуска газов доходила до 0,5—1 л в минуту. Температура жидкости с катализатором подымалась до 121°, при этом было установлено, что реакцию лучше всего вести при 100—120°. Во время такой энергичной реакции вспыхив в приборе не происходило. Вредное влияние оказывает перерывы на ночь, так как наступает пассивное состояние катализатора и при возобновлении опыта реакция идет очень вяло и может сопровождаться вспыхками. Затем через некоторое время, около 1 часа, реакция оживляется и идет снова гладко.

Опыты с пятихлористой сурьмой показали большое преимущество работы с жидким катализатором в смысле безопасности реакции, удобства и легкости регулирования поглощения отдельных газов и хода реакции образования тетрахлорэтана.

В небольшом, довольно простом приборчике, при некотором навыке удалось гладко получить около 10 кг продукта, который оказался состоящим из тетрахлорэтана и довольно легко очищался простым промыванием слабую соляную кислоту и перегонкою.

Получение трихлорэтилена

Получение трихлорэтилена достигают, по вышеизложенным патентам, большею частью отщеплением хлористого водорода от тетрахлорэтана действием щелочей или действием высокой температуры. Наконец, описан способ прямого синтеза смеси хлорированных продуктов из ацетилена и хлора.

В виду того, что последние два способа требуют сложной аппаратурной установки, нами были избраны для испытания первые химические способы.

В виду того, что по способу Компании химических продуктов Алэ и Камарг¹ действием аммиака на тетрахлорэтан получается трихлорэтилен с выходом 92—96% и образовывается хлористый аммоний, находящийся большой спрос, мы остановились на испытании этого патента в первую очередь.

В смесь равных количеств тетрахлорэтана и воды, при нагревании до 60°, пропускали сильную струю аммиака. Образующийся трихлорэтилен отгоняли с избытком аммиака и частью непрореагировавшего тетрахлорэтана. Отогнанный продукт перегонялся частью между 86—100°, а частью между 105—143°.

¹ M. Vincens. La Revue de Chim, Industr. (1928) 37, 227.

и представлял собою смесь 48% трихлорэтилена с тетрахлорэтаном.

Опыт показал, что с целью повышения выхода необходимо испытать эту реакцию в автоклаве.

После этого был испытан старый способ Консорциума для электрохимической индустрии, нем. патент № 171900,— действием извести на тетрахлорэтан.

Нагревалась на водяной бане с обратным холодильником смесь тетрахлорэтана, извести и воды. Затем по окончании реакции, продукт реакции отгонялся из рагирующей смеси с водяным паром, сушился с хлористым кальцием и подвергался перегонке.

С целью выяснения наиболее подходящих количеств тетрахлорэтана, извести и воды, а также продолжительности нагревания смеси проведен был ряд опытов, результаты которых сведены в следующей таблице:

№№ опыта	Количество $C_2H_2Cl_4$	Количество $Ca(OH)_2$	Колич. воды	Время нагревания в часах	Фракция 86—92 трихлорэтилена	
					в г	в %
1	30	18	25	2½	12,5	64
2	30	18	25	3½	9	72
3	30	18	25	6	17,5	85,4
4	30	18	25	12	17,5	85
5	30	26,5	25	10	15	75
6	30	22	30	8	18	87,3

Все опыты за исключением № 6 проделаны с препаратами Кальбаума. Опыт № 6 провели с тетрахлорэтаном, полученным нами с технической известью.

По данным Садао Иджи¹ выход трихлорэтилена 84%; по Ульману² выход почти количественный.

Таким образом из наших опытов по получению трихлорэтилена видно, что способ получения его по патенту Компании химических продуктов с аммиаком при обыкновенном давлении дает малый выход трихлорэтилена.

Способ Консорциума, получающий трихлорэтилен нагреванием трихлорэтилена с известью, прост, идет гладко и дает выход трихлорэтилена до 87,5%.

¹ Sadao Igi Bull. Soc. Chlm. (1921) 1495.

² Ullmann. (1928) I, 160.

Результаты работы

1. Испытан способ патента Гризгейм Электрона и друг. с твердым железным катализатором и найден пригодным для получения тетрахлорэтана; достигнуты выхода до 78—81% по расчету на ацетилен.

2. Испытан способ Консорциума с жидким катализатором с $SbCl_5$, сконструирован небольшой приборчик и показана возможность получения тетрахлорэтана с выходом 88% по расчету на ацетилен.

3. Установлены значительные преимущества в способе с жидким, сурьмяным катализатором перед способом с твердым железным.

4. В порядке работы приобретен практический опыт в проведении реакции хлора с ацетиленом, отличающейся в своем течении большим непостоянством и всякими неожиданностями.

5. По способу с твердым, железным катализатором получено тетрахлорэтана около 350 г; по способу с $SbCl_5$ до 10 кг.

6. Испытан способ превращения тетрахлорэтана в трихлорэтилен обработкою аммиаком.

7. Испытан способ превращения тетрахлорэтана в трихлорэтилен обработкою известковым молоком и показана применимость этого способа, причем достигнут выход до 87% по расчету на тетрахлорэтан.

В виду большого интереса какой представляет хлорирование ацетилена для получения тетрахлорэтана, трихлорэтилена и других продуктов, почти одновременно с нами были сделаны работы С. Н. Милославским и И. Я. Постовским¹ в Уральском научно-исследовательском химическом институте М. Я. Крафтом и Б. А. Алексеевым².

В работе Милославского и Постовского обстоятельно изучено действие хлора на ацетилен в присутствии переменных количеств катализатора железа при работе по патенту Гризгейма³ и установлено, что без катализатора с одним наполнением аппарата песком реакция протекает очень медленно, прибавка железа реакцию ускоряет, при чем наиболее быстро протекает при заполнении прибора 100% катализатором в виде железных опилок или мелких стружек. При этом, однако, реакция наступает быстро, идет энергично, но затем быстро начинает замедляться. Поэтому более удобной найдена контактная смесь с содержанием 30% катализатора, так как при этом наступает быстрый подъем температуры до высоты, вполне обеспечивающей нужную работу аппарата и хороший процент выхода продукта (90—91%). Как установлено опытами нужная

¹ Журн. Хим. Пром. VII. (1930), 1414.

² Ж. Хим. Пром. VIII (1931), 861

³ Griesheim Elektron, нем. патент 204883 (1906).

для успешного протекания температура, измеренная внутри контактной массы, колеблется от 70 до 200°, выше температура влияет уже на чистоту продукта. Выяснено было также и значение индифферентной массы — твердого разбавителя, как среды, аккумулирующей тепло и этим обуславливающей течение реакции с достаточной скоростью.

Наилучшим катализатором была найдена смесь 10% окиси железа 10% железа и песка, покрытого окисью железа. Надежным катализатором оказалась также и уральская руда 69, 64% железа.

Нами по способу Гризгейма были получены довольно хорошие результаты с влажными газами, с сухими же при температуре до 100° удовлетворительных выходов в стеклянном приборе получено не было, так как трубки лопались и было отмечено, что нужно переходить к железным трубкам и к более высокой температуре, но опыт не был закончен. Работа Милославского и Постовского как раз и проведена с успехом в металлическом аппарате и при более высоких температурах; в основном их данные согласуются с нашими наблюдениями и нашим мнением о пригодности способа Гризгейма. Крафт и Алексеев подвергают роботу Милославского и Постовского некоторой критике и указывают, что их собственные опыты достаточно отчетливо показали, что реакция в аппарате Гризгейма при низких температурах идет с чрезвычайно малой скоростью, несмотря на разнообразие применяемых катализаторов, как металлическое железо, так и его окисла в виде колчеданного огарка. При повышенной же температуре реакция идет с заметной скоростью, но при этом получается много продуктов осмоления и остается много непрореагировавших газов, дающих вспышку. Они сомневаются в возможности рационального конструирования аппарата по этому способу и перешли к методам с катализатором в растворенном виде, а именно к способу Консорциума¹ с пятихлористой сурьмой.

Крафт и Алексеев сконструировали для получения по этому способу тетрахлорэтана аппарат, отличающийся от указанного в патенте и нашего. Схема работы аппарата заключается в том, что через слой тетрахлорэтана с малым содержанием пятихлористой сурьмы до 0,01%, барботируют ацетилен и хлор, каким образом не указано; большая часть газов при этом реагирует между собою, а непрореагировавшие газы проходят в верхнюю часть прибора, во избежание взрывов, целиком заполненную твердым разбавителем зерненным колчеданным огарком, по которому стекает также раствор пятихлористой сурьмы в тетрахлорэтано. Температура реакции очень низкая 25—30°. Данные Крафта и Алексева не вполне согласу-

¹ Concorcium für elektroch. Industrie, нем. патент 154657 (1903)

ются с нашими, так как наиболее подходящая температура реакции для быстрой работы аппарата найдена нами 100—120° и при правильной работе аппарата добавочных приспособлений для соединения непрореагировавших газов совсем не требуется. Числовых данных опытов в работе Крафта и Алексеева не приводится.

Надійшло до редакції
13/VII 1931 р.

СНЕСИ

ПРО ПАЙКОВЕ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛІЮ ЧЕРЕЗ ОЛИВОВМІСНІ КОМПЛЕКСОВІ СПОЛУКИ

(Повідомлення друге)

П. С. Сергієнко

(З біохемічної лабораторії Київського науково-дослідчого Інституту цукрарства)

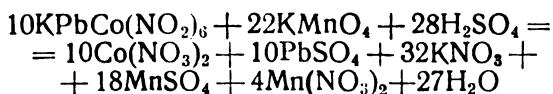
Визначення калію реактивом $\text{Na}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$

Вступ

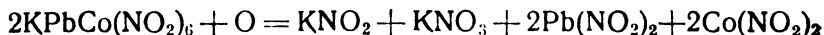
Як доведено в попередньому повідомленні¹, склад осаду, що утворюється від діяння реактиву $\text{NaPbCo}(\text{NO}_2)_6$ на солі калію за певних обставин роботи такий: $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6$.

Вважаючи на сталість сурозмірності поміж числом нітритових груп та калієм у молекулі осаду, ми зробили спробу об'ємно визначити калій, ґрунтуючись на титруванні хамелеоном нітритової кислоти комплексу. Сучинник перерахунку хамелеону, витраченого на оксидування, на калій був різний — як до способу розкласти комплекс $\text{KPbCo}(\text{NO}_2)_6$.

Коли цей комплекс безпосередньо оксидували, перманганатом, то сучинник перерахунку був — 0,000355 за формулою оксидациї

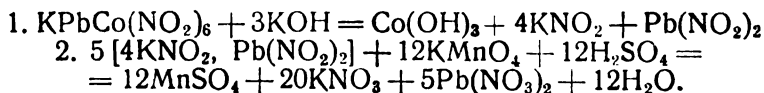


У випадку оксидування з попереднім розкладом комплексу гарячою водою сучинник перерахунку — 0,000444. За схемою:



дві групи NO_2 руйнуються підчас кип'ятіння з водою, а третю оксидує кисень. Отже, після того перманганат оксидує тільки 9NO_2 замість 12NO_2 — відци виснувано значення сучинника.

Коли осад оксидують, розкладаючи його попередю лугом або содою, то сучинник перерахунку дорівнює 0,000326 за реакцією



¹ Укр. Хем. Журн., том 5, кн. 1, стор. 118 (1930) ed by Google

Ці теоретичні коефіцієнти збіглися з визначеними емпірично. Отже, до відмін у коефіцієнта перерахунку спричинювався вміст тривалентного кобальту (у молекулі осаду), що, перетворюючись на двовалентний, спричинював часткову оксидацію комплексу.

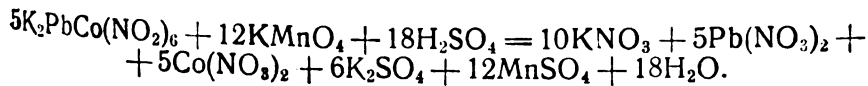
Крім того, ми обминули вжиток гучевих тиглів двоюким способом: в одному випадку ми кип'ятили з водою паперовий фільтер з осадом; в другому (у випадку безпосереднього оксидування) — полегшували змивання осаду з фільтра, додаючи до осаду, що випав із розчину, змуду BaSO_4 , у воді.

У цій роботі ми зробили методологічну спробу визначити пайку калію об'ємним способом у формі $\text{K}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$.

Якісно визначити калій у формі останньої сполуки запропонував V. Cuttica¹ 1923 р. Вживати цю сполуку на пайкове визначення калію запропонували Bulli та Fernander². Ці автори, аналізуючи добрива, попіл, рослинні речовини, воду тощо, робили так: до розчину, що в ньому було 0,025 г K_2O , додавали 5 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, осад оливових сполук відфільтровували, до фільтрату додавали 15 г NaNO_2 та 2—3 см³ насиченого розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.

Після 15 хвилин збутування чорнозелений осад $\text{K}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$, що випав, фільтрували через тигель Гуча, промивали та титрували KMnO_4 з домішкою H_2SO_4 . З такою процедурою спосіб є надзвичайно марнотратний і марудний. Тієї пайки реактиву, що її автори витрачають на одне визначення, стане на 10—15 визначень, якщо тільки осаджувати заздалегідь виготовленим реактивом $\text{Na}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$ і в розчині, дуже згущеному, або в кращому випадку випареному насухо. А щоб пришвидшити окремі маніпуляції, ми вжили всіх тих заходів розкладати осад, як і в випадку роботи з комплексом $\text{K}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$.

Формула' комплексу $\text{K}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$, цебто в ньому є двовалентний кобальт, отже, зрозуміло, що сучинник перерахунку буде той самий все одно, чи оксидувати осад хамелеоном безпосередньо чи попереду розкладати його через кип'ятіння з водою або лугом. В усіх випадках значення його буде те саме — 0,0006521, за рівнянням:



Експериментальна частина

Реактиви на визначення вживано такі:

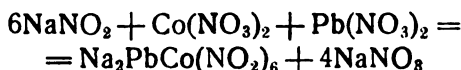
1. Децинормальний розчин KMnO_4
2. Децинормальний розчин $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
3. H_2SO_4 (1:3).

¹ Zeltsch. f. analyt. Chem. LXIV, 234, (1924).

² Bied. Zntrib. (1924) 4; Chem. Centrbl. (1923), IV.

4. Реактив на осадження — $\text{Na}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$. Його готували так: 11,5 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ розчиняли у щозмога малій пайці гарячої води. До охолодженого розчину додавали 15 г NaNO_2 та 10 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Пайку NaNO_2 ми брали трохи більшу, ніж та, що мала бути за формулою виготовлення:



Коли пайки NaNO_2 менші, то реакувальна здатність реактиву трохи меншає.

Виготовлений розчин доводили до об'єму 100 см³, залишали на ніч, щоб виділився осад, і потім декантували або фільтрували. Через кілька тижнів звичайно випадає певна пайка світлішого осаду. В цьому разі пайку реактиву на осадження слід брати трохи більшу (приблизно вдвоє). Головна вартість реактиву є його властивість давати осад тільки з солями калію та амонію, але, як відомо, амонійні солі в процесі роботи легко відділяються. Середовище на осадження має бути більш-менш нейтральне, в кращому разі з умістом нітратових солей. Коли є хлориди, сульфати та інші солі, що дають нерозчинні сполуки з оливом, то реактиву треба більше: від нього розчиняються навіть такі трудно розчинні солі олива, як сульфатові, фосфатові тощо¹. Перед осаджуванням досліджуваний розчин має бути дуже сконцентрований або краще випарений насухо. Концентрація досліджуваного розчину, як виявлено з спроби впливає більше, ніж надмір додаваного реактиву.

Додають звичайно 10—15 см³ реактиву до 20—25 мг калію. Додавати треба краплями і весь час помішувати. Колір осаду, що випав, тоді ступнево темнішає, переходячи, кінець-кінцем, на темнозелений, майже чорний². Щоб повніше було осадження, розчин слід збовтувати протягом 15—20 хвилин.

Осад промивали через декантацію холодною водою. Щоб осад великозернистий, то ця операція минає досить швидко.

Промивають, доки промивна вода перестане відновлювати закислений розчин хамелеону³.

¹ Так відфільтровувати оливові сполуки, як це робили Bulli та Fernander є непотрібна операція, тим паче з тим надміром реактиву, що його вони живили.

² Колір осаду може змінюватися від чорно- до сірозеленого — як до сурозірності поміж пайкою додаваного реактиву та концентрацією досліджуваного розчину. Можливо, що це треба пояснити деякою зміною у складі осаду. Ми це питання тимчасом не досліджували. Скупинь дисперсності осаду теж дуже змінюється як до вмісту та способу діяння $\text{Na}_2\text{PbCo}(\text{NO}_2)_6$ на розчин калійних солей.

³ Треба, щоб 10—15 см³ фільтрату не знебарвлювалися від додання 2—3 крапель KMnO_4 з підкисленням H_2SO_4 та нагріванням.

Промитий осад оксидують хамелеоном двоюко: в одних випадках його оксидували безпосередньо, в інших — попередню розкладали на суміш нітритів, нагріваючи з водою або розведеним лугом. Що в комплексі $K_2PbCo(NO_2)_6$ є два атоми калію, то він розкладається далеко легше, ніж комплекс $KPbCo(NO_2)_6$. А на безпосереднє оксидування потрібен далеко більший протяг часу (пів години й більше).

Спроби роблено і з задалегідь виготовленими виважками $K_2PbCo(NO_2)_6$ (щоб перевірити сталість у складі осаду), і з контрольними розчинами KCl (в 1 см^3 є два мг К).

Осад $K_2PbCo(NO_2)_6$ добували через додання $Na_2PbCo(NO_2)_6$ до концентрованого розчину KCl. Промивши осад, його висушували 2—3 години на водяному оґрівнику, а потім протягом години — у сушарці з температурою 110° — 115°C . Виважку речовини переносили в склянку на 400 — 500 см^3 ; у випадку безпосереднього оксидування у склянку відміряли 50 — 100 см^3 $\frac{1}{10}$ н $KMnO_4$ і потім 15 — 20 см^3 H_2SO_4 (1:3). Розчин розводили водою і кип'ятили протягом $\frac{1}{2}$ години. Наприкінці оксидування чорний колір осаду перетворювався на білий колір $PbSO_4$ і багато виділялося манганIV-оксиду. Потім додавали вимірений надвишок розчину натрій-оксалату, що його після знебарвлення розчину відтитровували хамелеоном.

Коли осад оксидували, попередню розкладаючи його, то виважку осаду нагрівали з 200 — 300 см^3 води або з легким розчином лугу. По скінченні розкладу, що в першому разі позначалося шльоквитою безколірністю розчину, а в другому — ряним випаданням $Co(OH)_2$, прозорий розчин [відфільтрований, якщо розкладали лугом, від $Co(OH)_2$], вливали в склянку із 50 — 100 см^3 закисненого сульфатом кислотою хамелеону, розведеного в 100 см^3 води. Щоб не розкладалися нітріти від повітряного вуглекислого газу, корисно відфільтровувати розчин від $Co(OH)_2$ безпосередньо в склянку з $KMnO_4$. Оксидування пришвидшують через недовге нагрівання із сталим помішуванням. Потім роблять, як зазначено попередню.

Коли робили з контрольними розчинами KCl, то осад після промивання змивали в склянку з $KMnO_4$ (щоб полегшити змивання до розчину, перед осадженням додавали змулу $BaSO_4$). Якщо осад попередню розкладали, то його разом із фільтром обробляли водою або лугом. Потім розчин відфільтровували від шматочків фільтра та $Co(OH)_2$ у склянку з закисленим $KMnO_4$. Краще змивати осад з фільтра, ніж нагрівати його з осадом.

Далі наведено результати спроби і з виважками $K_2PbCo(NO_2)_6$, із контрольними розчинами KCl.

З таблиці 1 можна бачити, що відхили в значенні калію не більші за 3% проти обчислених із формули осаду $K_2PbCo(NO_2)_6$. Це доказ того, що склад осаду за зазначених обставин роботи є більш-менш сталий.

З таблиці 2 видно, що відхили змінюються від 0,5% до 4%.

Таблиця 1

СПРОБА З ВИВАЖКАМИ $K_2PbCo(NO_3)_6$

Коефіцієнт перерахунку — 0,0005521

Виважка на г	$KMnO_4$ на $см^3$	К з титрування на г	К з виважки на г
--------------	--------------------	---------------------	------------------

Розклад водою

0,1532	29,00	0,0189	0,0193
0,1344	25,24	0,0164	0,0169
0,1573	29,64	0,0193	0,0198

Розклад лугом

0,1472	27,64	0,0180	0,0185
0,1635	31,00	0,0202	0,0206
0,1741	33,00	0,0215	0,0219

Безпосереднє окисдування

0,1462	27,65	0,0181	0,0184
0,1505	28,10	0,0183	0,0189
0,1570	30,93	0,0202	0,0197

Таблиця 2

СПРОБА З КОНТРОЛЬНИМ РОЗЧИНОМ KCl

Об'єм конгр. розчину	Розклад лугом		Розклад водою		Безпосереднє окисдування		Справжній уміст калію на г
	$KMnO_4$ на $см^3$	К на г	$KMnO_4$ на $см^3$	К на г	$KMnO_4$ на $см^3$	К на г	
15 $см^3$	45,65	0,0293	45,70	0,0298	45,80	0,0299	0,0300
	45,73	0,0298	45,55	0,0297	46,00	0,0300	
	45,50	0,0297	45,80	0,0297	46,35	0,0302	
10 $см^3$	30,80	0,0198	30,45	0,0198	30,60	0,0199	0,0200
	30,25	0,0197	30,55	0,0199	30,85	0,0201	
	30,10	0,0199	30,10	0,0196	30,90	0,0202	
5 $см^3$	15,10	0,0097	15,20	0,00991	15,35	0,0100	0,0100
	14,90	0,00972	15,10	0,00982	15,70	0,0102	
	14,85	0,00968	14,70	0,00958	15,65	0,0102	

До трохи більших відхилів спричинився вжиток паперового фільтра, що його нагрівали у воді та лузі разом із осадом. Найточніші значення добували з безпосереднім окисдуванням осаду (змиванн з фільтра). На більшість технічних визначень, коли вдосконалити методику аналізу, ця метода визначати калій могла б стати в пригоді. Фізичні властивості осаду такі, що можна пришвидшити фільтрування, промивання і т. д. Хоч коефіцієнт перетворення в даному разі майже вдвоє більший, ніж тоді, коли визначають калій у формі $KPbCo(NO_2)_6$, але у масових аналізах все ж краще визначати його в формі $K_2PbCo(NO_2)_6$. Наші спроби треба вважати за орієнтаційні, бо ми не займали питань про склад осаду з різними суромірностями поміж пайок визначуваного калію та об'ємом реактиву — це можна розв'язати тільки вживаючи разом і вагової і об'ємної методи. Це питання разом з іншими питаннями теоретичного порядку гадаємо освітлити в дальших повідомленнях.

Надійшло до редакції
30/VIII 1931 р.

НАРІЗНЕ ВІДКРИТТЯ АНІОНІВ АРСЕНАТОВОЇ, ФОСФАТОВОЇ ТА АРСЕНІТОВОЇ КИСЛОТИ

Н. А. Тананаєв та Х. Н. Починок

Завдання цієї роботи — дати просту та швидку методу нарізно відкривати аніони AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} та PO_4^{3-} .

Звичайно, щоб виявити ці аніони, роблять цілу низку реакцій і, ґрунтуючись на добутих результатах, роблять певний висновок. Але нема жодної реакції, що дала б точну вказівку на вміст того або іншого аніону в суміші, бо можуть іще бути аніони, що дають ту саму реакцію або перешкоджають їй.

Приміром, у нашому випадку аніони фосфатової та арсенатової кислоти дають подібні реакції. За найвідмітніші з них треба вважати реакції з амоній-молібдатом та із срібло-нітратом.

1. Від амоній-молібдату випадають однакові осадки жовтого кольору. Але крім того, реакції перешкоджають $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ -йони (випадає червонобурий осад), сульфід (випадає бурого кольору), хлориди, броміди, йодиди, що, реагуючи з нітратовою кислотою, виділяють хлор, бром, йод.

2. Від срібло-нітрату хоч і випадають осадки, різно забарвлені, але їх важко відрізнити в суміші з іншими аніонами, що дають забарвлені осадки з AgNO_3 , а саме: S^{2-} , CrO_4^{2-} , J^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ та PO_2^{3-} -йони.

З цього ясно, що вживати цих реакцій, не відділивши попередньо AsO_4^{3-} та PO_4^{3-} -йонів від решти аніонів, неможливо. Щоб відділити ці аніони, найзручніша, як виявилось, є реакція з магnezіяльною сумішшю¹

Якщо додати до суміші всіх аніонів магnezіяльної суміші, то в осаді будуть:



(від більшої пайки магnezій-йону може випасти також $\text{NH}_4\text{KMgFe}(\text{CN})_6$, але від уживаної тут магnezіяльної суміші осаду не утворюється).

За дослідями О. Lutz'a та R. Surinne², I. G. Brunnicha та F. Smith'a³, може частково випасти також арсенітова кислота.

¹ Склад уживаної тут магnezіяльної суміші такий: $3\frac{1}{2} \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $20 \text{NH}_4\text{Cl}$ та $20 \text{см}^3 25\% \text{NH}_3$ на 2 розчину.

² Zeit. f. anorg. Ch. 64 (1909) 298.

³ Zeit. f. anorg. Ch. 68 (1910) 292

Відомо, що арсенітова кислота на повітрі оксидується і перетворюється на арсенатову. Відци можна виснувати, що коли арсенітова кислота оксидується на арсенатову, може виділюватися осад. Від домішки реактиву дуже посилюється цей процес, бо із сфери реакції виходить продукт оксидування. Що це так потверджує те, що здебільшого автори спостерігали з'явлення каламуті або невеликого осаду після довгого стояння. Так чи не так, але на спеціально впоряджених спробах не спостережено з'явлення осаду або каламуті протягом п'ятиох хвилин у тількищо виготовленім навіть п'ятивідсотковім розчині As_2O_3 (його виготовляли через дистиляцію, розчинення в їдкому калію та нейтралізацію розчину хлоридною кислотою до злегка кислої реакції на лакмус).

MgF_2 осідає дуже повільно, не цілком і на осаджуванні фосфатової та арсенатової кислоти дуже шкідно не позначається.

Найбільше гальмує виділення аніон силікатової кислоти, що випадає від магnezіяльної суміші в желатинуватій формі, а з нею далі важко працювати. Через те найкраще попередити виділити силікатову кислоту користаючи з амоній-хлориду. Для цього додають 2 н розчину NH_4Cl , збовтують і виділену силікатову кислоту відділяють через фільтрування або центрофугування (це виділення силікатової кислоти може правити за ознаку, що в розчині є саме така пайка SiO_2 — йону, що перешкоджає відкрити фосфатову та арсенатову кислоту).

Тепер, якщо до такого розчину аніонів після відділення силікатової кислоти² додати магnezіяльної суміші, то випадуть переважно арсенатова та фосфатова кислота. Цим досягають відділення AsO_4^{3-} та PO_4^{3-} від усіх інших аніонів.

Далі можна відділити їх одне від одного (приміром, водень-сульфідом, як це звичайно роблять), але це подовжує і ускладнює саму методу. Через те ми взяли собі завдання визначити їх, коли вони вкупі, не розділені.

1. Відкриття фосфатової кислоти в суміші з арсенатовою

Найчутливіший реактив на аніон фосфатової кислоти є амоній-молібдат, але таку саму реакцію з ним дає й аніон арсенатової кислоти. Через те треба збутися її або чимнебудь перешкодити реакції.

Здавалося б, найкраще— це відновити арсенатову кислоту, до арсенітової, бо фосфатова кислота тривка проти відновників, і через те відновлюватиметься тільки арсенатова кислота. Як відомо в деяких випадках, щоб відновити арсенатову кислоту, вживають сульфітової кислоти, приміром, щоб пришвидшити осадження арсену від водень-сульфіду.

¹ Варто підкреслити, що хоч невелика пайка силікатової кислоти й лишилася в розчині після виділення амоній-хлоридом, але вона не зважає у відкритті арсенітової та фосфатової кислоти.

Як виявилось з упоряджених спроб, сульфїтова кислота цілком придатна на те, щоб перешкодити реакції поміж амоній-молібдатом та арсенатовою кислотою. Те, що реакція осадження арсенатової кислоти від амоній-молібдату діється досить повільно і швидшає тільки від кип'ятіння, добре позначається на результатах діяння сульфїтової кислоти.

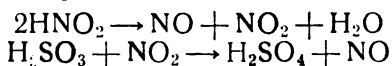
Спочатку спроби впоряджено тільки з самою арсенатовою кислотою. Для цього до одного $см^3$ розчину, де було 0,1 г As_2O_5 , додавали крупинку натрій-сульфїту та кілька крапель концентрованої нітратової кислоти, і розчин кип'ятили від 0,5 до 1 хвилини, а потім додавали надмір молібденового реактиву (75 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, 500 $см^3$ H_2O та, 500 $см^3$ HNO_3 з пит. ваг. 1,2).

Осаду не з'являлося, але розчин забарвлювався спочатку в зелений, потім у синій колір через те, що молібден частково відновлювався від сульфїтової кислоти на нижчі ступені оксїдації, що маскувало — затемняло реакцію. Від кип'ятіння розчину забарвлення зникало. Але тут в деяких випадках з'являлася невелика каламуть.

Щоб в'яснити, чого з'являється каламуть, зроблено спроби з різними пайками натрій-сульфїту. Тут виявилось, що каламуть з'являється залежно від довгости кип'ятіння та пайки натрій-сульфїту. Що більша пайка натрій-сульфїту, то довше треба кип'ятити. Приміром, із:

0,1 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$	каламуть з'являлася після 4 хв. кип'ятіння
0,2 г	" " " " 6 " "
0,5 г	" " " " 12 " "

Але тривалість кип'ятіння, потрібна для того, щоб зникло забарвлення, може бути різні — як до пайки сульфїтової кислоти що лишилася в розчині. Через те нема певности в тому, що каламуть з'явилася не від арсенатової кислоти. Треба було збутися забарвлення іншим, певнішим способом. З досвіду виявилось, що найпридатніший засіб на це є солі нітратової кислоти. Ця кислота, звільнюючись у кислому розчині, оксидує сульфїтову кислоту на сульфатову:



Від додання двох трьох крапель розчину $NaNO_2$ забарвлення вмить зникає, і розчин робиться цілком прозорий. Відновне діяння сульфїтової кислоти спиняється, і забарвлені низько валентні сполуки молібдену перетворюються на вищі, безколірні. Підчас стояння добутих цим способом розчинів після реакції на арсенатову кислоту протягом 8-ми годин вони були цілком прозорі і не спричинили навіть найменшої каламуті.

Потім упоряджено спроби на відкриття фосфатової кислоти означеним попереду способом в суміші з арсенатовою. Тут до-

буто цілком достатні результати. Із цілої серії зроблених спроб можна мати уявлення про чутливість їх із таких результатів:

№ спроби	Пайка на г As_2O_3	Пайка P_2O_5 на г	Час спостереження	Кінцевий об'єм	З'явлення осаду	
					+	-
1	0,1	0	60 хв.л.	5 см ³	-	
2	0,1	0,0001	2 .	5 .	+	
3	0,05	0	60 .	5 .	-	
4	0,05	0,0001	2 .	5 .	+	
5	0,05	0,00005	2 .	5 .	+	
6	0,05	0,00002	3 .	5 .	+	
7	0,05	0 00001	3 .	5 .	-	
8	0,	0,00001	3 .	5 .	+	

З цього бачимо, що цим способом можна відкривати невеликі пайки фосфатової кислоти в суміші з арсенатовою (соті частини відсотка), не відділяючи арсенатової.

2. Відкриття арсенатової кислоти в суміші з арсенітовою та фосфатовою

Арсенатову кислоту треба було відкрити в суміші з фосфатовою, а що, за даними деяких авторів (див. попереду), до осаду від магnezіяльної суміші може перейти й арсенітова кислота, то арсенатову кислоту треба було відкрити і в суміші з арсенітовою. Найзручніша, як виявилось, для цього реакція із сріблонітратом, що дає з цими аніонами різно забарвлені осад.

Цю реакцію ми де-в-чому змінили, бо коли її робити так, як роблено досі, щобто добувати забарвлене кільце, то вона мало чутлива через те, що утворюється суміш солей усіх цих кислот.

Змусити одну сіль випасти раніше за іншу в кільці надзвичайно важко, бо з обох боків діють однаково сильні розчинники (HNO_3 та NH_3).

Осад з'являється тільки в неутральній кільцевій зоні, де утворюється суміш осадів, і кільце через те буває різно забарвлене — як до складу розчину. Найдуже забарвлену сіль арсенатової кислоти маскують солі арсенітової та фосфатової, що дуже зменшують чутливість даної реакції і роблять її мало надійною.

Найкращий спосіб розділяти добувані солі, що мало різняться розчинністю в даному розчиннику, — це діяти однойменним йоном осадника. Для цього треба тільки підшукати такий розчинник (середовище), де найменше розчинялася б сіль цікавого нам аніону.

В даному разі за такий розчинник, як виявилось, править міцна ацетатова кислота, що з нею добуто цілком достатні результати. Для цього до досліджуваного розчину додавали міцної ацетатової кислоти і потім ступнево додавали розчину срібло-нітрату. Як збовтувати, випадає тільки срібло—арсенат, темночервоний на колір.

Якщо в суміші багато фосфатової кислоти, то після виділення срібло-арсенату може з'явитися також осад фосфату, але це не заважає відкривати AsO_4''' —йон.

Чутливість цієї реакції визначали в суміші з аніонами фосфатової та арсенітової кислоти. Результати видно з такої таблиці:

№№ спроби	Пайка P_2O_5	Пайка As_2O_5	Пайка As_2O_5	Кінцевий об'єм	З'явлення осаду		Примітка
					+	-	
1	0,025 г	0,025 г	0,00050 г	5 см	+		Червонобурий осад
2	0,025 .	0,025 .	0,00015 .	5 .	+		Ясне червоне забарвлення
3	0,025 .	0,025 .	0,00010 .	5 .	+		Легке червоне забарвлення
4	0,025 .	0,025 .	0,00005 .	5 .	-		-

На спробах виявлено, що цим способом можна без помилки відкривати невеликі пайки арсенатової кислоти в суміші з арсенітовою та фосфатовою.

3. Відкриття арсенітової кислоти

Арсенітова кислота не випадає від магnezіяльної суміші, а через те лишається в розчині. Її можна відкрити, якщо до фільтрату після осадження надвишку магnezіяльної суміші фосфатової та арсенітової кислоти додати водень-пероксидату. Тоді арсенітова кислота оксидується на арсенатову і випадає осад $MgNH_4AsO_4$. Випадання осаду ще помітно, коли в одному $см^3$ досліджуваного розчину є 0,0001 г As_2O_5 .

З наявністю фосфітової та гіпофосфітової кислоти теж випадає осад амоній-магnezій-фосфату. Через це осад відділяють і досліджують на йони PO_4''' та AsO_4''' .

Позитивна реакція на AsO_4''' є ознака, що є арсенітова кислота, а реакція на PO_4''' показує наявність фосфітової та гіпофосфітової кислоти.

Щоб визначити чутливість реакції на AsO_4''' , PO_4''' та As_2O_5''' з сумішшю всіх аніонів, виготовляли розчин цих аніонів, де коцентрація кожного дорівнювала 0,1 н.

До 1 см³ суміші аніонів додавали різні пайки розчинів солей арсенатової та фосфатової кислоти, що їх і визначали так: до досліджуваного розчину додавали 2 н розчину NH₄Cl, збовтували і виділений осад силікатової кислоти відфільтровували. До фільтрату додавали магnezіяльної суміші і розчин збовтували. Після центрофугування прозорий розчин зливали з осаду. Осад розчиняли у розведеній ацетатовій кислоті і розчин поділяли на дві частини. В одній пайці визначали фосфатову кислоту амоній-молібдатом, а в другій — арсенатову розчином срібло-нітрату.

Результати видно з такої таблиці:

№№ проб	Пайка As ₂ O ₅	Пайка P ₂ O ₅	Результати реакцій			
			на As ₂ O ₅		на P ₂ O ₅	
			+	-	+	-
1	0,001 г	0,0004 г	+		+	
2	0,001 .	0,0002 .	+		+	
3	0,001 .	0,0001 .	+		+	
4	0,001 .	0,00005 .	+			-
5	0,0005 .	0,0001 .	+		+	
6	0,0002 .	0,0001 .	-		+	
7	0,0002 .	0 00005 .	-			-

Як видно з цієї таблиці, чутливість реакції з сумішшю аніонів зменшилася: на As₂O₅ із 0,1 мг до 0,5 мг, а на P₂O₅ із 0,02 мг до 0,1 мг.

До одного см³ розчину всіх аніонів додавали різні пайки розчину As₂O₃ і в фільтраті після осадження арсенатової та фосфатової кислоти оксидували арсенітову кислоту, користаючи з H₂O₂, до арсенатової, що й випадала в осад від надвишку магnezіяльної суміші. Осад збирали та досліджували розчином AgNO₃.

Чутливість — 0,0003 г As₂O₃.

Подібно до цього виявляє себе фосфітова кислота, що її після осадження досліджували на йон PO₄^{'''} амоній-молібдатом. Чутливість — 0,0001 г P₂O₃.

З усього сказаного попереду намічаємо такий хід відкривання арсенатової, фосфатової, арсенітової та фосфітової + гіпофосфітової кислот, коли вони вкупі, і є всі аніони.

До нейтрального або злегка лугуватого досліджуваного розчину додають 2 н розчину амоній-хлориду і збовтують. Утворений осад силікатової кислоти відфільтровують або відцентрофугують. До фільтрату додають надвишок магnezіяльної суміші. Випадають арсенатова та фосфатова кислота. Осад відцентрофугують (або відфільтровують) і прозорий розчин зливають.

вають (фільтрат — а). До осаду додають розчину 1*n* амоніаку, збовтують, центрофугують та зливають (розчин цей можна викинути).

Осад арсенатової та фосфатової кислоти розчиняють у 2 *n* ацетатової кислоти і розчин поділяють на дві частини. В одній частині визначають арсенатову кислоту, а в другій фосфатову кислоту.

Визначення AsO_4^{3-} . До досліджуваного розчину додають $\frac{1}{2}$ — 1 *см*³ міцної ацетатової кислоти та, збовтуючи, — 0,1 *n* розчину срібло-нітрату краплями. Випадає червонобурий осад або з'являється забарвлення від Ag_3AsO_4 .

Визначення PO_4^{3-} . До досліджуваного розчину додають 0,2 — 0,3 г твердого $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, 4 — 5 крапель концентрованої нітратової кислоти, нагрівають близько $\frac{1}{2}$ — 1 хвилини, додають молібденового реактиву і збовтують. Якщо з'являється зелене або синє забарвлення, то додають краплями *n* розчину $NaNO_2$ доки розчин знебарвиться. З'явлення жовтого осаду або каламуті — це ознака, що є фосфатова кислота. До фільтрату (а) додають 3% — 5% водень-пероксидату і збовтують. Коли є арсенітова, фосфітова та гіпофосфітова кислота, то утворюється білий кристалічний осад. Його збирають і досліджують, як і перший. Позитивна реакція на арсенатову кислоту — це ознака що є AsO_3^{3-} — йон, а позитивна реакція на фосфатову кислоту — ознака, що є PO_3^{3-} або PO_2^{3-} — йони.

Визначення триває 10 — 15 хвилин.

Висновки

1. Користаючи з амоній-молібдату, можна відкрити фосфатову кислоту в суміші з арсенатовою, якщо попереду арсенатову кислоту відновити сульфітовою

2. Срібло-нітратом в ацетатовому розчині відкривають арсенітову кислоту в суміші з арсенітовою та фосфатовою.

3. Користаючи з водень-пероксидату та магnezіяльної суміші, арсенітову, фосфітову та гіпофосфітову кислоту осаджують у формі $MgNH_4AsO_4$ та $MgNH_4PO_4$.

Коли в добутому осаді є йони арсенатової кислоти, то це ознака арсенітової кислоти, а йони фосфатової кислоти — ознака фосфітової або гіпофосфітової кислоти.

4. Арсенатову, фосфатову та арсенітову кислоту відкривають, коли вони є вкупі і коли є всі аніони, відділяючи арсенатову та фосфатову кислоту магnezіяльною сумішшю, а арсенітову — водень — пероксидатом і досліджуючи осади за § 1 та 2.

Надійшло до Редакції
30/X 1931 р.

Zusammenfassung

1. Mit molybdäsauerem Ammon kann man Phosphorsäure in Gegenwart der Arsensäure nachweisen, wenn man letzere vorher mit Schwefliger Säure reduziert.

2. Mit Silbernitrat kann die Arsensäure in essigsaurer Lösung in Gegenwart von Arsenig- und Phosphorsäure nachgewiesen werden.

3. Durch Wasserstoffsperoxyd und Magnesiummischung wird arsenige Säure gefällt. Nun zeigt der Nachweis von Arsensäure in dem Niederschlag arsenige Säure an.

4. Arsen, Phosphor—und arsenige Säure lassen sich in Gegenwart von allen anderen Anionen nachweisen, indem Arsen- und Phosphorsäure durch Magnesiummischung arsenige Säure durch nachherige Zugabe von Wasserstoffsperoxyd abgeschieden und die Niederschläge nach den Punkten 1 und 2 untersucht werden.

КРАПЕЛЬНА МЕТОДА ПРИБЛИЗНО ВИЗНАЧАТИ ПАЙКИ ЗОЛОТА

Н. А. Тананаєв та Є. В. Васільєва

(Український Науково-Досл. Хеміко-техніч. Інститут у Києві,
аналітичний відділ).

Як відомо¹, коли накласти розчин золота на змочений бензидином папір, з'являється інтенсивна синя пляма. Чутливість цієї реакції досить велика. Нею виявляють $0,00001 \text{ м}'$ золота в краплі розчину з ємністю $0,001 \text{ см}^3$. Золото з бензидином дає таке інтенсивне забарвлення, що, порівнюючи забарвлення від різних розчинів золота до забарвлення стандартного розчину, можна робити приблизні пайкові визначення золота.

Апаратура, що потрібна на ці визначення, така: кілька годинникових скелець, дві тонкі скляні трубки з відтягнутими кінцями та дві капілярні трубки, проградуєвані на $0,004 \text{ см}^3$. Градують капілярну трубку так. З піпетки на $0,1 \text{ см}^3$, поділеної на соті та тисячні частини кубічного сантиметра, випускають на фільтрувальний папір $0,004 \text{ см}^3$ дестильованої води. На папері, коли розглянути на світло, виходить кругла пляма з певним діаметром. На капілярній трубці, призначеній на градування назначають терпужком угорі поперечну рису. Потім набирають у нею води до відзначки і, притиснувши вістря капіляра до фільтрувального паперу, випускають стільки води, щоб на папері вийшла пляма з таким самим діаметром, як і перша. Тоді на капілярній трубці терпужком відзначають нижній рівень, що на ньому спинилася вода. Проміжок від горішньої риски до нижньої дорівнюватиме $0,004 \text{ см}^3$. Більшої точности в градуванні в даному разі не треба. Треба тільки, щоб обидві капілярні трубки були цілком однакові і однаково градуєвані.

На пайкове визначення золота треба виготовити стандартний розчин із певною пайкою золота в одному см^3 , що до нього можна було б дорівнювати досліджуваній розчин. Концентрацію стандартного розчину треба добрати таку, щоб, коли його розвести вдвоє, втрое, і т. д. виходили б із бензидином забарвлення, гостро відмінні одно від одного.

Для цього виготовлено приблизно 1-відсотковий розчин золота, цебто брали виважку $0,1014 \text{ г}$ золота, розчиняли в царській воді, розчин випарювали майже насухо, обробляли хлоридною

кислотою, іще раз випарювали насухо, розводили водою, переливали у вимірну колбочку на 10 см^3 та доливали водою до риски. Виготовлений, приблизно, одновідсотковий розчин золота дає з бензидином темносиню, майже чорну пляму з бурюю сугою зверху. Коли розводити цей розчин в 2—3—10 разів, різниці у забарвленні не виявляється. Якщо розвести основний розчин у 10, 20—50 разів, різницю в забарвленні помітити важко і тільки через пів години можна висувати різницю концентрацій з розміру плями. Розвівши розчин у 50—100 разів, можна вже помітити різницю в забарвленні. А якщо основний розчин розвести у 100, 200—500 разів, то різниця в забарвленнях помітна добре.

Коли далі розводити до 1000,—забарвлення виходить уже бліде і мало помітне. Цим способом визначають горішню та нижню границю концентрацій, що поміж них можна усталити цілу скалю легко помітних забарвлень. Середня частина скалі припадатиме, очевидно, на оптимальну концентрацію, що її щозмога й треба добиватися, виготовляючи стандартний розчин. На підставі цих спроб можна висувати, що найкраще стандартний розчин виготовляти, розводячи основний розчин у 100 разів, тобто 0,01 відсотковий.

В описуваних тут дослідах у стандартному розчині було $0,0001014 \text{ г}$ золота на 1 см^3 розчину.

Техніка визначення пайки золота в розчині така: на смужку фільтрувального паперу завширшки 2 см накладають пляму бензидину, а зверху впускають із капіляра, притискаючи кінець його до паперу, $0,004 \text{ см}^3$ стандартного розчину. Потім таким самим способом роблять реакцію з бензидином та досліджуванним розчином. Якщо забарвлення досліджуваного розчину дорівнює забарвленню стандартного розчину, то, виходить, у досліджуваному розчині є стільки золота, як у стандартному. А якщо досліджуваний розчин міцніший за стандартний, то беруть на годинникове скло тоненькою трубкою з відтягнутим на капіляр кінцем одну краплю досліджуваного розчину і такою самою трубкою одну краплю води, цебто розводять розчин удвоє. Якщо забарвлення добутого розчину з бензидином сильніше, ніж забарвлення стандартного розчину, то краплю досліджуваного розчину розводять водою таким самим способом у 3—4 і т. д. разів, поки забарвлення досліджуваного розчину з бензидином дорівняє забарвленню стандартного розчину. А якщо досліджуваний розчин менш міцний, ніж стандартний, то розводять таким самим способом стандартний розчин. Реакцію з бензидином найкраще робити на грубому фільтрувальному папері—він не такий шершавий, як тонкий, і плями на ньому виходять нерозпливні. Зроблені плями зручно порівнювати, розглядаючи їх на світло.

Обчислення роблять так. Якщо досліджуваний розчин міцніший за стандартний, то на число, що означає у скільки разів

розведено досліджуваній розчин, помножують концентрацію золота стандартного розчину (у даному разі 0,0001014 г в одному $см^3$). А якщо досліджуваній розчин менш міцний, ніж стандартний, то число, що означає, яка пайка золота є в 1 $см^3$ стандартного розчину, поділяють на число, що означає розведення, і обчислюють таким способом пайку золота в 1 $см^3$ досліджуваного розчину.

Іноді буває так, що забарвлення досліджуваного розчину не дорівнює, приміром, ні забарвленню стандартного розчину, ні забарвленню стандартного розчину, розведеного вдвоє, а є середнє поміж них. Тоді додають пайку золота, що припадає на стандартний розчин, до пайки золота, що припадає на розчин, розведений удвоє. Добуте число поділяють на два і обчислюють пайку золота, що припадає на проміжне забарвлення.

Помилка в цих визначеннях дорівнює пересічно від 2 до 20%. Коли є готовий розчин золота та готовий стандартний розчин, то на визначення витрачають 15-20 хвилин. Інші катіони, що можуть перейти в розчин разом із золотом після оброблення царською водою, з бензидином забарвлення не дають і в пайковому визначенні золота не заважають.

Коли до досліджуваного розчину додано багато суміші катіонів, то пляма з бензидином виходить злегка фіялкова замість синьої. Але це в пайковому визначенні не перешкоджає, бо порівнюючи до стандартного розчину, треба вважати на гушину забарвлення, а не на відтінки забарвлення.

Fe^{+++} -йон не може перешкоджати в даній реакції, бо під час оброблення золота царською водою, він оксидується на Fe^{++++} -йон.

Ag^+ -йон тоді випадає у формі $AgCl$.

Hg^+ - Hg^{++} - As^V - Sb^V - Sn^{IV} -йони так само не можуть заважати в даній реакції, бо після дво-триразового оброблення царською водою, випарювання та прожарювання вони практично випадають. А суміш решти катіонів разом із рідкими землями пайкою 20%, додана до досліджуваних розчинів, у розв'язанні задач на результатах пайкового визначення золота не позначалася.

Якщо досліджуваній розчин дуже кислий, то золото в суміші з іншими катіонами дає з бензидином буре забарвлення замість синнього, а з сильнішим заокисленням забарвлення з бензидином зовсім не спостерігано.

Але коли торкнутися зверху капіляром з бензидином, то сине забарвлення з'являється, проте, пляма виходить дуже розпливна, і її важко порівняти до стандартної. Через те, виготовляючи розчин золота, треба намагатися випарювати з царською водою щозмога дужче — майже насухо. З домішками великих пайок заліза може замість синього забарвлення вийти буре, але, як доторкнутися капіляром із бензидином до цієї плями, — з'являється сине забарвлення. Щоб ця пляма не вий-

шла розпливна, досліджуваний розчин треба випускати швидко, туго притискаючи капіляр до паперу, а капіляром з бензидином ледве торкнутися до осередку бурої плями. А стандартовий розчин треба випускати щозмога повільніше, ледве торкаючись капіляром до паперу.

Розв'язано кілька задач на пайкове визначення золота в суміші з усіма катіонами. Задачі виготовляли так: брали 0,01 см³ розчину золота, що в ньому було 0,0001014 $\frac{1}{2}$ Au, розводили різними пайками води із сумішшю всіх катіонів і в добутих розчинах визначали пайку золота зазначеною попереду методою. Результати наведено в такій таблиці:

№№	Взята пайка Au в 1 см ³ розчині	Визначена пайка Au в 1 см ³ розчині	Помилка	Помилка на відсотки
1	0,00010347	0,0001014	0,00000207	2%
2	0,000024309	0,00002535	0,00000104	4,2%
3	0,00004428	0,00004225	0,00000203	4,5%
4	0,0001609	0,0001021	0,0000088	5,4%
5	0,0004609	0,000507	0,0000461	10%
6	0,00003045	0,0000338	0,0000033	11%
7	0,000859	0,000963	0,000104	12,1%
8	0,00002007	0,0000228	0,0000027	13,6%
9	0,0000889	0,0001014	0,000012	14%
10	0,0000633	0,0000761	0,0000128	20,2%

Крім цих задач, зроблено пайкове визначення золота зазначеним способом у золотистому шлямі. Для цього взято виважку шляму 0,409 г. Щоб зменшити пайку домішок, шлям нагрівали з концентрованою нітратовою кислотою.

Після устоювання прозору рідину декантували. Цю операцію повторювали 2-3 рази, а тоді остачу розчиняли в царській воді. Розчин випарювали майже насухо. Остачу розчиняли у воді, розчин переливали у вимірну колбочку на 25 см³ і доповняли водою до риси. В капіляр набирали цього розчину до горішньої риски і, притиснувши кінець капіляра до паперу, змоченого бензидином, спускали розчин до нижньої риски (0,004 см³). Те саме зроблено і з стандартним розчином. Виявилось, що забарвлення досліджуваного розчину з бензидином густіше, ніж забарвлення стандартного розчину. А якщо досліджуваний розчин розвести водою вдвоє, то забарвлення з бензидином виходить блідше, ніж забарвлення стандартного розчину.

Якби забарвлення досліджуваного розчину однакове було з забарвленням стандартного розчину, то в 1 см³ досліджуваного розчину було б 0,0001014 г золота. Якби забарвлення досліджуваного розчину, розведеного вдвоє, було б таке, як забарвлення стандартного розчину, то було б 0,0002028 г золота в одному см³. Але що забарвлення досліджуваного розчину було середнє поміж забарвленням стандарту та забарвленням досліджуваного розчину, розведеного вдвоє, то, виходить, воно припадати на:

$$0,0001014 + 0,0002028 = 0,0003042; \frac{0,0003042}{2} = 0,0001521 \text{ г}$$

золота в 1 см³ досліджуваного розчину, а в 25 см³, цебто у виважці — 0,0038025 г золота, цебто 0,929‰.

А справді склад шляму був такий: Au = 1,038‰, Ag = 6,81‰, Cu = 51,4‰, W = 0,22‰.

Висновки

- 1) Пайки золота можна приблизно визначити крапельною метою в суміші всіх катіонів.
- 2) На визначення витрачають 15—20 хвилин (коли розчин готовий).
- 3) Точність визначення — 2—20‰.

Надійшло до редакції
31/XII 1931 р.

Zusammenfassung

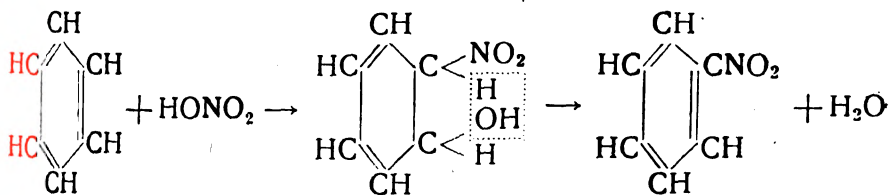
1. Man kann das Gold annähernd nach der Tüpfelmethode in Anwesenheit aller anderen Kationen bestimmen.
 2. Die Bestimmung (wenn eine Lösung fertig ist) dauert 15-20 Minuten.
 - 3 Genauigkeit bei Bestimmung ist zwischen 2‰ - 20‰.
-

О МЕХАНИЗМЕ НИТРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

Б. В. Тронов и Л. В. Ладыгина

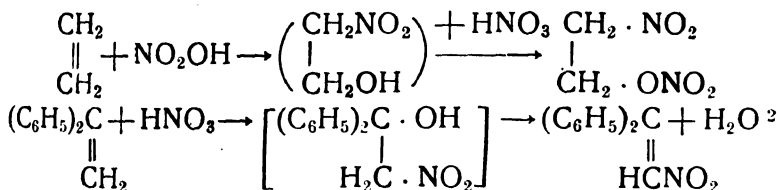
(Из лаборатории электронной химии органических соединений Сибирского
Физико-Технического Института)

Для объяснения реакции нитрования соединений бензольного ряда азотной кислотой в последние годы предлагаются следующие схемы: Г. Виланд¹ считает, что молекула HNO_3 распадается на NO_2 и OH , присоединяется к двойной связи бензольного кольца; затем происходит выделение воды и двойная связь вновь появляется:



или так же, но с разрывом сопряженной системы двойных связей и с присоединением в *p*-положении.

В доказательство этой схемы приводят ряд опытов нитрования непредельных углеводов:



На такой же точке зрения стоят Голлеман³ и многие другие авторы. Аналогичные схемы предлагаются⁴ и для других реакций замещения в бензольном ядре, как галогенирование, синтез углеводов по Фриделю и Крафтсу и пр.

Против такого объяснения реакций приводят следующие возражения:

¹ H. E. Wieland, E. Sakellarios. Ber. 53, 201 (1920); H. E. Wieland, F. Rahn. Ber. 54, 1770 (1921),

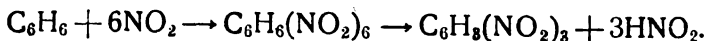
² R. Anschütz, A. Gilbert. Ber. 54, 1857 (1921), 57, 1697 (1924).

³ Hollemann. Rec. tr. chim. P—B. 42, 355 (1923).

⁴ H. Wieland. Ber. 55, 2246 (1922); Hollemann, l. c.

1) Образующиеся после присоединения HNO_3 , галоидов и др. производные циклогексена должны быть крайне нестойкими и последующее превращение их только в каком нибудь определенном направлении, (напр., при нитровании в интробензол) мало вероятно¹.

Возражение подтверждается ходом реакции бензола с двуокисью азота², где получается в качестве главного продукта $\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$, а не $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$:

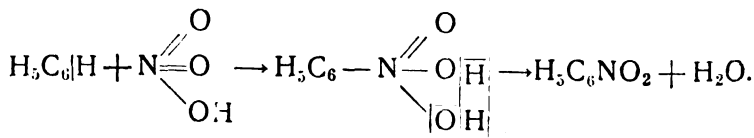


После присоединения первых двух молекул NO_2 к одной из двойных связей быстро рвутся и две другие связи.

2) Если принять указанную выше схему, то при введении второго заместителя, напр, при бромировании $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ или при нитровании $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ должны были бы получаться смеси ($\text{C}_6\text{H}_4\text{ClBr}$ и $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ и т. п.) в то время, как фактически этого не происходит³; первый заместитель обыкновенно остается⁴ и нет никаких оснований думать, что в какой то промежуточный момент положение его становится непрочным.

3) Наконец, против присоединения к двойным связям говорит несоответствие в скорости различных реакций, напр., чрезвычайная трудность бромирования бензола (без катализаторов) или окисления и легкость нитрования.

Все это заставляет искать других объяснений процессов замещения. По схеме, которая была дана одним из нас⁵ в 1923-24 г.г., а также С. С. Наметкиным и А. С. Забродиной⁶ в 1925 г., первой стадией нитрования является присоединение углеводорода к азотной кислоте:



Такое толкование реакции применимо и к жирным и к ароматическим углеводородам. Не противоречит оно также и опытам с нитрованием непредельных соединений. Надо только допустить что у этилена и др. при действии HNO_3 происходит не разрыв двойной связи между углеродными атомами, а отщепление водорода:

¹ См. напр. С. С. Наметкин, А. С. Забродина. Ж. Р. Х. О. 57, 92 (1925).

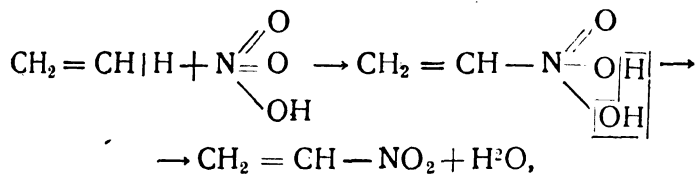
² H. Wiland. Ber. 54 1776 (1921).

³ Об этом см., напр: E. de Barry Barnett. Rec. tr. ch. P.-V. 43, 262—265.

⁴ Кроме нескольких исключений.

⁵ Б. В. Тронов „Известия Томск. Техн. Инст.“ 45, № 3 (1924); Труды 4-го М. нлеч. Съезда 157 (1925).

⁶ Ж. Р. Х. О. 57, 87 (1925).



Нитроэтиловый эфир азотной кислоты может получиться уже потом, путем присоединения кислоты к нитроэтилену. Иногда такого эфира не образуется, (напр., при $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CH}_2$).

Однако, вторая схема процесса нитрования также не могла объяснить всех фактов. Были поставлены опыты действия на бензольные соединения эфиров азотной кислоты. Ни сам бензол, ни его гомологи (ксилол и псевдокумол), ни даже очень легко нитрующийся анизол при стоянии с этилнитратом и изоамилнитратом в течение 4—5 лет не претерпели никакого изменения. Между тем, как на распад молекулы HNO_3 на NO_2 и OH , так и на разрыв двойной связи $\text{N} \text{ с } \text{O}$ замена водорода углеводородным остатком не должна бы оказать большого влияния. Надо думать, следовательно, что в реакции нитрования какое-то участие принимает сам водородный атом азотной кислоты.

С другой стороны старые работы Гиршбаха и Кесслера¹, измеривших скорость действия на бензол HNO_3 в нитробензольном растворе, указывают на участие в этом процессе двух молекул азотной кислоты; реакция по отношению к HNO_3 оказалась бимолекулярной.

Исходя из этих фактов, один из нас² пришел к выводу, что реакцию нитрования надо считать каталитической. Одна из молекул HNO_3 , повидимому, является катализатором и действует, вероятно, своим подвижным водородным атомом. Было высказано предположение, что водород HNO_3 притягивается к углероду бензольного кольца; этим расшатывается связь между углеродом и водородом, стоявшим при нем раньше; последний теперь легко отщепляется и происходит присоединение образовавшегося комплекса к новой молекуле кислоты (и т. д. согласно прежней схеме).

Таким образом, одна молекула HNO_3 принимает участие в реакции своим водородом, другая — двойной связью. Естественно было ожидать, что эти две молекулы кислоты могут быть заменены чемнибудь другим: вместо первой можно взять любое вещество обладающее способностью образовывать комплексы; вместо второй можно воспользоваться эфиром азотной кислоты. Действительно, в литературе есть указание³, что этилнитрат энергично нитрует бензол в присутствии AlCl_3 .

¹ I. Gierschbach, A. Kessler. Ztchr. phys. Chem. 2, 676 (1888); A. Kessler, Ibid 2, 69.

² Б. В. Тронов. Ж. Р. Х. О. 61, 2388 (1929); Известия Сиб. Хим. Техн. Инст. № 2 (1931).

³ E. Boedtker. Bull. 3, 726 (1908).

Чтобы лучше выяснить механизм каталитического действия $AlCl_3$ и тем подойти также к объяснению процесса нитрования азотной кислотой, был поставлен ряд опытов, как с хлористым алюминием, так и с другими веществами, которые могли бы быть катализаторами. В качестве таких испробовали¹: $CuCl_2$, $CuBr_2$, $MgCl_2$ (кристаллогидрат), $CaCl_2$, $CaBr_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $HgCl_2$, BCl_3 , $SiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3 , PCl_5 , $SbCl_3$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $NiCl_2$; $AgNO_3$; HCl , HNO_3 Cu , Al (пыль), Al_2O_3 , C (активированный уголь), SiO_2 , Fe , Fe_2O_3 .

Из эфиров азотной кислоты был взят также этилнитрат.

Так как допущение каталитического характера нитрования свободной азотной кислотой и явно каталитический тип реакции с $C_2H_5ONO_2$, сближают нитрование со всеми процессами, объединяемыми под названием синтеза Фриделя и Крафтса, то были проведены опыты действия некоторых из перечисленных катализаторов на смесь бензола с хлористым бензилом² в тех же условиях.

Нижеследующая таблица содержит сводку результатов опытов проведенных при $16-20^\circ$. Концентрации (молекулярные) реагирующих компонентов (бензола и $C_2H_5ONO_2$ или $C_6H_5CH_2Cl$) были 1:1 или 3:1; количество катализатора чаще всего 0,5 мол, иногда меньше. Продолжительность опыта обычно 48 часов, при $SbCl_3$ —44 дня.

В таблицу помещены хлориды металлов и металлоидов, вызывавшие реакцию, а из не действовавших только те, которые хорошо растворялись в смеси. Знаками + и — указаны: подвижность галоида (способность отщепляться в виде иона или легко отрываться гидролитически), способность связанного с хлором элемента повышать валентность, способность данного соединения к комплексообразованию и способность вызывать реакцию.

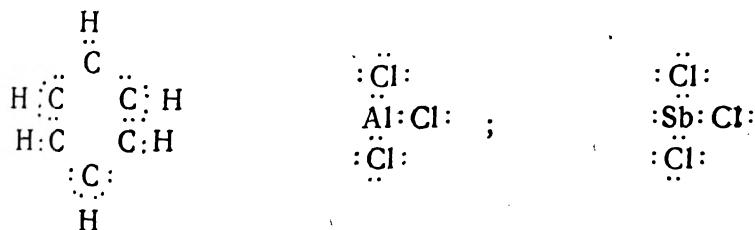
	Активность галоида	Способность к повышению валентности	Способность к комплексообразованию	Каталитическое действие при	
				$C_2H_5ONO_2$	$C_6H_5CH_2Cl$
BCl_3 . .	+	—	—	—	
$AlCl_3$. .	+	—	+	+	+
$SiCl_4$. .	+	—	—	—	—
$SnCl_4$. .	+	—	+	+	+
PCl_3 . .	+	+	+	—	—
$SbCl_3$. .	+	+	+	—	—
$SbCl_5$. .	+	—	+	+	+
$FeCl_3$. .	+	+	+	+	

¹ Б. В. Тронов и Н. Х. Сибгатуллин. Ж. Р. Х. О. 62, 2267—2272 (1930).

² Б. В. Тронов, Л. В. Ладыгина и И. М. Карпенко. «К вопросу о синтезе омологов бензола по способу Фриделя и Крафтса» (работа еще не опубликована).

Взятые нами окислы, соли кислородных кислот, простые тела не дали никакого эффекта. Точно также и кислоты HCl и HNO₃; последняя сама нитрует бензол, но прибавленная в небольшом количестве не вызывает нитрования этилнитратом. Из таблицы видно, что каталическое действие галоидных соединений различных металлов и металлоидов связано с их способностью к комплексообразованию. Однако, не все вещества, образующие комплексы, могут служить катализаторами при реакции Фриделя и Крафтса.

Напр., PCl₃ вообще способен давать комплексы, а SbCl₃ образует даже определенное соединение с бензолом; однако оба не оказали никакого действия. Это становится понятным с точки зрения электронной теории, если написать формулу бензола согласно гипотезе Lowry о полярности кратных связей и сопоставить с электронными формулами AlCl₃ и SbCl₃:



У алюминия имеется свободный от электронов угол тетраэдра, где Al может своим положительным ядром притянуться к свободной паре электронов одного из трех электроотрицательных бензольных углеродов. В результате ядро этого углерода будет менее нейтрализовано электронами и с большей силой притянет электроны своей связи с водородом; эти электроны будут тогда слабее притягивать водородное ядро, которое легче может оторваться.

G. Dougherty¹ схематически изображает этот процесс так



У сурьмы в SbCl₃ четвертый угол тетраэдра занят, напротив, электронами, которые могут прицепиться только к положительно заряженному углероду. Ядро последнего, как более нейтрализованное, с меньшей силой будет теперь притягивать электроны связи с водородом, а эти электроны сильнее притянут ядро H. Таким образом здесь водород делается не более, а менее подвижным, и реакция не пойдет. Этому нисколько не противоречит положительный результат опытов с пятихлористой сурьмой. У SbCl₅ должна быть уже развернута фигура октаэдра, через свободный шестой угол которого действует

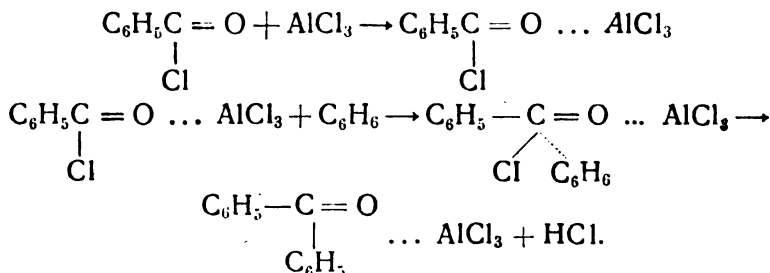
¹ Journ. Am. Chem. Soc. 51, 576 — 580 (1929).

положительное ядро атома сурьмы. Естественно, что $SbCl_3$ ведет себя аналогично $AlCl_3$.

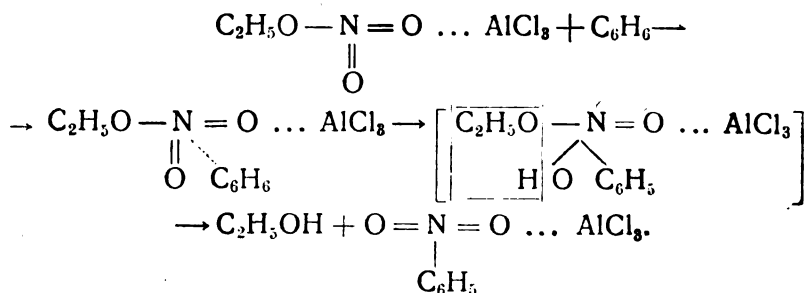
Соображения, основанные на теории Lowry, хорошо объясняют правила замещения¹. При допущении каталитического характера нитрования, сульфирования, галоидирования ароматических соединений, синтеза кетонов и гомологов бензола и др. понятно, что все эти процессы замещения подчиняются общим правильностям.

Еще одно экспериментальное подтверждение такой общности дают приведенные выше опыты действия разных катализаторов (см. таблицу) на реакции синтеза дифенилметана и нитрования бензола этилнитратом.

Однако при синтезе кетонов по Фриделю и Крафтсу надо считать доказанным², что в первую очередь образуется комплекс в составе 1 мол. хлорангирида + 1 мол. катализатора, напр.:



Опыт дал то же самое и для $C_2H_5ONO_2$. Комплексов мы не выделяли, но этилнитрат с $AlCl_3$ или $SnCl_4$ энергично реагирует, и несомненно, что в присутствии бензола также прежде всего должна идти именно эта реакция. Потом уже, надо думать, идет реакция с бензолом:



Не исключена возможность, что тройной комплекс $C_2H_5ONO_2 + AlCl_3 + C_6H_6$ прямо выделяет C_2H_5OH , но более

¹ Б. В. Тронов „К вопросу о механизме нитрования и др.“ „Известия Сиб. Хим. Техн. Инст.“ № 2 (1931).

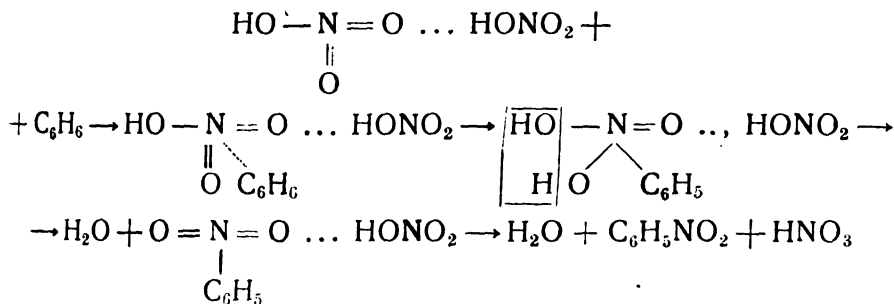
² См., напр., P. Pfeiffer „Organische Molekülverbindungen“ (1922), 284.

вероятным надо считать (по аналогии с процессами этерификации и гидролиза сложных эфиров¹), что предварительно образуется указанный в скобках промежуточный продукт.

При нитровании бензола свободной азотной кислотой никаких промежуточных продуктов не удается уловить. Все указанные выше соображения приводят к схеме аналогичной предыдущей. Участие в реакции сразу двух молекул HNO_3 делает вероятным предварительное комплексообразование.

Резкая разница между кислотой и ее эфирами указывает на участие в этом комплексообразовании водорода азотной кислоты.

Энергичное взаимодействие между $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ и AlCl_3 при отсутствии заметной реакции каждого из них с бензолом наводит на мысль, что и при HNO_3 сначала соединяются две молекулы кислоты, а потом уже действуют на бензол.



Наконец, аналогия между реакцией Фриделя и Крафтса и нитрованием проявляется еще в одном обстоятельстве. Если мы сравним влияние различных заместителей на скорость того или другого процесса, то можем заметить довольно полный параллелизм. Особенно резко это видно на нитробензоле. Он нитруется в тысячи раз медленнее бензола² и практически не вступает в реакцию Фриделя и Крафтса. Это уже давно отмечено в литературе³ на примере действия хлорангидридов карбоновых³ и сульфоновых⁴ кислот в присутствии AlCl_3 . Поставленные нами опыты с $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$ опять при катализаторе AlCl_3 , также дали отрицательный результат. Отсутствие действия AlCl_3 объясняют тем, что он прочно присоединяется к нитрогруппе, связывается таким образом и не может уже играть роль катализатора. То же, очевидно, надо принять для HNO_3 ⁵.

¹ В. W. Tronow, N. Ch. Ssitgatullin. Ber. 62, 2850 — 2856 (1929).

² Б. В. Тронов и Г. Я. Бер. Ж. Р. Х. О. 62, 2337 — 2345

³ G. Perriol. C. r. 120, 930; I. Boeseken. Rec. tr. Chim. P. — В. 24, 1 (1903).

⁴ S. C. I. Olivier. Rec. tr. chim, P. — В. 33, 91 — 182 (1924).

⁵ Для H_2SO_4 выделено даже определенное соединение $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.
E. Cherbuliez. Helv. ch. Acta, 6, 281 (1923).

В согласии с таким толкованием находятся и странные на первый взгляд результаты опытов нитрования фтор-толуолов¹.

Получаются нитрокрезолы, т. е. происходит не только нитрование, но и отщепление обычно чрезвычайно инертного в бензольном кольце² фтора. Сопоставим с этим тот факт, что именно HF, в противоположность другим галоидоводородам, существует в бимолекулярной форме, т. е. в форме комплексного соединения H_2F_2 . Возможно, и F в $C_6H_5C_6H_4F$ способен комплексно присоединять HNO_3 и после этого легко отрываться, заменяясь гидроксилом.

Нитрование этилнитратом предельных углеводов

Предельные углеводороды нитруются концентрированной HNO_3 во много раз медленнее ароматических. Опыты в растворе уксусного ангидрида³ дали для пентана, гексана и гептана значения скорости реакции в 10^4 — 10^5 раз меньше, чем для бензола или толуола.

Теперь нами были поставлены опыты действия на те же углеводороды $C_5H_{12}ONO_2 + AlCl_3$. Реагирующие компоненты брались в отношениях: углеводород—3 мол., нитрат—1 мол., $AlCl_3$ 0,5 мол. Реакция начиналась сразу и шла довольно бурно (постоянное охлаждение водой) с обильным выделением бурых паров. Скорость возрастает от C_5H_{12} к C_7H_{16} . После 48-часового стояния при 16° — 20° смеси были разложены водой и извлечены эфиром. По отгонке последнего во всех случаях оставалось лишь очень немного (не более 0,5%, считая по этилнитрату) смолистой массы с запахом нитросоединений. К таким же результатам привела реакция C_6H_{14} с $C_2H_5ONO_2$ в присутствии $SnCl_4$. Преимущество в ходе процесса то, что смесь сначала является совершенно гомогенной. Однако реакция идет значительно медленнее. Опять обильно выделялись окислы азота, а после обычной обработки и отгонки эфира осталось ничтожное количество смолы.

Таким образом этот способ, хотя здесь реакция идет много быстрее, чем даже с крепкой HNO_3 в среде уксусного ангидрида (часы вместо месяцев) совершенно непригоден для приготовления нитропроизводных жирного ряда. Объяснение такого резкого различия заключается, возможно, в следующем. По электронной формуле бензола, построенной согласно теории Lowry, видно, что $AlCl_3$ или другой катализатор может прямо подойти и притянуться положительным зарядом своего цент-

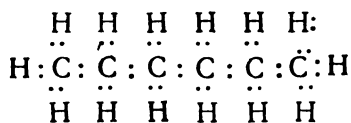
¹ I. H. Slothouwer *Cnem. Zbl.* (1914), II, 1431.

² Б. В. Тронов и Е. А. Крюгер. *Ж. Р. Х. О.* 58, 1270—1277 (1926).

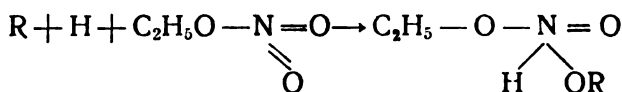
³ Б. В. Тронов, Г. Х. Камай, А. Г. Коваленко. *Ж. Р. Х. О.* 60, 1013;

⁴ Б. В. Тронов, Б. С. Коротких. *Ж. Р. Х. О.* 60, 1014 (1928);

рального атома к свободному тетраэдру отрицательно заряженного углерода, без резких нарушений в электронных орбитах. В молекулах предельных углеводородов, напр.:



свободных углов нет, а так как AlCl_3 на эти углеводороды все-таки действует, то, повидимому, он втискивается между углами производя смещения атомных ядер и нарушения электронных орбит. Благодаря этому, здесь легче может произойти отщепление не ядра водорода, а атома, т. е. ядра с одним электроном и присоединение к этилнитрату возможно уже в другом направлении:



с последующим образованием эфиров азотистой кислоты и окислов азота (отщепляющиеся спирты способны еще легче окисляться).

Надійшло до Редакції
3/1 - 1932 р.

INHALTSVERZEICHNIS

Band VII, Heft 1

Wissenschaftlicher Teil

	Seite
A. N. Schtschukarew und M. W. Bondarewa — Die Auflösungsschnelligkeit von CO_2 und NH_3 in Wasser und Wasserlösungen	1
N. A. Waljaschko und K. G. Kossenko — Über die Wirkung von Chlor auf Acetylen und Darstellung von Tetrachlorethan und Trichlorethylen	12
P. S. Sergienko — Über die partielle Bestimmung von Kalium mittels Blei enthalten der Komplexverbindungen	36
N. A. Tananajew und Ch. N. Potschinok — Einzelne Entdeckung der Anionen von Arsenat-Phosphat- und Arsensäure	42
N. A. Tananajew und E. W. Wassiljewa — Tüpfelmethode einer annähernden Bestimmung von Goldteilchen	50
B. W. Tronow und L. W. Ladigna — Über den Mechanismus der Nitrierung von Benzol	55

Wissenschaftlich-technischer Teil

W. I. Panassjuk und I. Pissarenko — Über eine beschleunigte Methode der Analyse von Glas und Rohstoffen in der Glasfabrikation	1
W. G. Gullnow — Nitralarbstoff aus Aminophenolsulfosäure und Dinitrochlorbenzol	5
W. G. Gullnow und W. L. Budnitzky — Nitrofarbstoff aus Methaphenylendiaminsulfosäure und Dinitrochlorbenzol	9
M. I. Nekritsch — Reinigung der Sole für Soda-Ammoniak-Fabriken	17
I. M. Mach und W. N. Chadschinow — Hydrogenisation der heterozyklischen Verbindungen	32

Передплата на рік 5 крб.
Ціна окрем. прим. 2 крб.



**ВИДАННЯ КОМІТЕТУ ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА
ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР**

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ: ХАРКІВ, ДЕРЖПРОМ, 7 ПІД'ІЗД. КОМІТЕТ ХЕМІЗАЦІЇ
НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР.

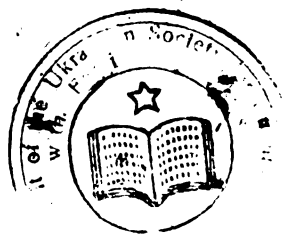
УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Н. К. Валяшко, К. А. Красуський, Є. І. Орлов,
П. І. Петренко-Критченко, Л. В. Писаржевський,
В. А. Плотников, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів

Том VII

КНИГА 2



ОДТВУ = ВИДАВНИЦТВО „КОКС І ХЕМІЯ“
ХАРКІВ

1932

Бібліогр фічний опис цього видання вміщено в „Літописі Укр. Друку“, „Картковому репертуарі“ та інших показниках Української Книжкової Палати

З М І С Т

Том VII, книга 2

Наукова частина

	Стор.
М. А. Ракузин — Об исключительной склонности иона натрия к образованию гидратов и ее значении для теории связи кристаллизационной воды	65
А. Малков. — К вопросу о влиянии железа на спиртовое брожение при доступе воздуха	75
Н. Д. Борисов — Метод расчета рентгеновских спектрограмм	84
В. И. Панасюк — Реактив на визначення кисню	94
В. И. Панасюк — Реактив для определения кислорода (реферат)	97
Н. Крассовський — Про вибухи підчас роботи з етеровими витягами . .	98
П. А. Епик — Розчинність Sb_2S_3 та SnS_2 в амоніяку та амоній-карбонаті .	105
П. А. Эпик — Растворимость Sb_2S_3 и SnS_2 в аммиаке и карбонате-амония. (Реферат)	111
Науково-технічна частина	
А. Л. Попов — Гідрування нафталіну	41
В. Г. Гулінов — Новый нитробарвник из 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоти та динитрохлорбензолу	57
В. Г. Гулінов — Новый нитрокракитель из 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоти и динитрохлорбензола. (Реферат)	58
В. Г. Гулінов — Нитробарвник из аminosалицилатовой кислоты	59
В. Г. Гулінов — Нитрокракитель из аminosалицидловой кислоты. (Реферат)	60
В. Г. Гулінов — Нитробарвники из сульфокислот бетанафтиламіну та динитрохлорбензолу	61
В. Г. Гулінов — Нитрокракители из сульфокислот бетанафтиламина и динитрохлорбензола. (Реферат)	63
В. Г. Гулінов — Про добування 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоти	64
В. Г. Гулінов — К получению 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты (реферат)	68
В. Г. Гулінов — Чорний азотобарвник из 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоти	69
В. Г. Гулінов — Черный азотокраситель из 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты (реферат)	70
В. Г. Гулінов — Нитробарвники из сульфокислот альфанафтильаміну та динитрохлорбензолу	71
В. Г. Гулінов — Нитрокракители из сульфокислот альфанафтиламина и динитрохлорбензола. (Реферат)	73
В. Г. Гулінов — Про добування кристалічного фіялкового барвника через безпосереднє діяння хлорпікрину на диметиланілін	75
В. Г. Гулінов — К получению кристаллического фиолетового прямым действием хлорпикрина на диметиланилин (реферат)	77
А. І. Кіпріанов та М. М. Дашевський — Використання бензолових поліхлоридів у синтезі барвників. III. II-хлорфеноль із II-дихлорбензолу .	79
А. І. Кіпріанов та М. М. Дашевський — Парахлорфеноль із II-дихлорбензола (реферат)	86
А. І. Кіпріанов, Г. І. Кіпріанов та М. М. Дашевський — Використання бензолових поліхлоридів в синтезі барвників. IV. II-амінофеноль із II-хлорфенолю	87
А. І. Кіпріанов, Г. І. Кіпріанов та М. М. Дашевський — Получение II-аминофенола из II-хлорфенола (реферат)	93
А. І. Кіпріанов та Е. Д. Сич — Использование полихлоридов бензола в синтезе красителей. V. Пирокатехин из полихлоридов бензола	94
В. Г. Гулінов — Чорний моноазобарвник на шерсть	101
В. Г. Гулінов — Черный моноазокраситель для шерсти (реферат)	102
П. П. Будников та В. В. Беловодский — О применении украинских трепелов в цементной и огнеупорной промышленности	103

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VII

1932 рік

Кн. 2

ОБ ИСКЛЮЧИТЕЛЬНОЙ СКЛОННОСТИ ИОНА НАТРИЯ К ОБРАЗОВАНИЮ ГИДРАТОВ И ЕЕ ЗНАЧЕНИИ ДЛЯ ТЕОРИИ СВЯЗИ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ ВОДЫ

М. А. Ракузин

Соли натрия с большинством, как кислородных, так и без кислородных кислот дают кристаллогидраты. Поразительное исключение в этом отношении представляют оксалат и, в особенности, нитрат. По сравнению с другими элементами первой группы натрий обнаруживает совершенно исключительную способность к образованию гидратов, которые, несмотря на одноатомность натрия, кристаллизуются с количествами воды, достигающими до 28 мол., каковое максимальное для солей натрия количество воды стало известно только недавно. Но и существование давно известных кристаллогидратов с 10 и 12 мол. воды было достаточно для того, чтобы Адольф Вурц¹ сам признал свою стройную теорию связи кристаллизационной воды, в которую укладываются кристаллогидраты с любым количеством мол. воды, не более, чем гипотезой. Вглянемся поэтому поглубже в кристаллогидраты солей натрия, их свойства, условия их образования, существования и т. д.

Таблица 1

	Формулы	Точки пере- хода ²	Нагрузка		Темпер. обезво- живания	Примечание
			Гидра- та	Ангид- рида		
1	NaCl . 2 аq.	—	38,09	61,52	—	Сущ. при низкой температуре
2	NaBr . 2 аq.	50,70	25,89	34,95	—	То же
3	NaJ . 2 аq.	—	19,35	24,00	—	Ср. Сабатье ³
4	Na ₂ S . 9 аq.	—	67,50	207,69	—	
5	Na ₂ Se . 16 аq.	—	69,72	230,40	—	В природе только в виде раств. и ангидрида
6	Na-перманганат NaMnO ₄ . 3 аq.	—	29,69	38,22	—	
7	Na-сульфат, мирабилит, глауберова соль Na ₂ SO ₄ . 10 аq.	32,38	55,83	126,76	Легко выветривается	

¹ A. Wurtz. La théorie atomique (русс. пер. Киев, 1882) стр. 245.

² Выделенные цифры обозначают т. перехода, принятые как постоянные

точки для проверки термометров.

³ Abegg 2, 1, 249 (1908)

		Формулы	Точки пере- хода	Нагрузка		Темпер. обезво- живания	Примечание
				Гидра- та	Ангидрида		
8	Na-манганат	$\text{Na}_2\text{MnO}_4 \cdot 10 \text{ aq.}$	—	52,32	109,75	—	
9	Na-хромат	$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10 \text{ aq.}$	19,85	52,57	110,83	—	
10	Na-борат, бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ aq.}$	—	47,06	88,97	Ок. 350°	В виду больш. постоянства существует и в природе
11	Na-карбонат, сода	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ aq.}$	50	62,87	169,33	Выветрив.	В природе только в виде раств. и моногидрата
12	Na-сульфит	$\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7 \text{ aq.}$	—	50	100	—	
13	Na-фосфат, орто	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ aq.}$	73,4	54,18	125,45	Оч. легко выветрив.	Ср. Митчерлих
14	Na-фосфат, ди-	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ aq.}$	35	60,27	151,69	Тоже	Тоже
15	Na-пиррофосфат	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10 \text{ aq.}$	—	40,23	67,56	—	
16	Na-арсенат, ди-	$\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 12 \text{ aq.}$	28	53,73	116,12	Выветривается	Тоже
17	Na-ферроцианид	$\text{Na}_4\text{FeCy}_6 \cdot 12 \text{ aq.}$	—	41,51	71,05	—	
18	Na-хлороплатинат	$\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ aq.}$	—	19,22	23,72	—	
19	Na-пара-молибдат	$\text{Na}_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 22 \text{ aq.}$	—	25,49	33,15	—	Ср. Chemiker-Kalender 1931.
20	Na-пара-вольфрамат	$\text{Na}_{16}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 28 \text{ aq.}$	—	14,00	16,28	—	Тоже
21	Перекись натрия	$\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8 \text{ aq.}$	—	64,86	184,61	—	
22	Na-меллитат	$\text{C}_6(\text{CO}_2\text{Na})_6 \cdot 18 \text{ aq.}$	—	40,60	68,33	160°	Ср. Эрдманн Маршан ² .
23	Na- „	$\text{C}_6(\text{CO}_2\text{Na})_6 \cdot 12 \text{ aq.}$	—	31,30	45,56	180°	Тоже —

Приведенная таблица чрезвычайно поучительна. Прежде всего мы видим, что как раз одноатомному натрию соответствуют кристаллогидраты с наибольшим числом молекул кристаллизационной воды, а именно 28 ақ., тогда как, например, в квасцах их всего только 24. Еще более замечательно, однако, то, что именно кристаллогидраты с максимальным количеством молекул воды представляют собою постоянные, не только не выветривающиеся соединения, но даже отдают воду при температурах гораздо выше 100°.

Нагрузка гидрата водою, как мы видим, не дает нам ясного представления о природе кристаллогидрата. Наши обычные стехиометрические представления к кристаллогидратам не применимы. Надо считать вполне установленным, что *способны к существованию только те кристаллогидраты, ангидридная нагрузка которых не выше 100%*. Глауберова соль и сода поэтому не существуют в природе в *твердом состоянии*, что и

¹ Ostwalds Klassik. d. exakt. Wiss. Nr 94.

² Liebigs Ann. 68, 327 — 31 (1848).

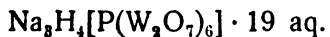
ангидриды перегружены водою, они — *пергидраты* и *выветриваются*, чем и объясняется существование в природе *тенардита* и *термонаррита*, т. к. процессы выветривания *необратимы*. *Неповрежденные кристаллы* мирабилита в условиях нашего климата вполне выветриваются в 6 дней, а в климате, например, Барнаула в 14 дней; это и есть *продолжительность их жизни*, ясно, что в природе она давно миновала. Для фосфатов и арсенатов натрия продолжительность их жизни еще меньше: они выветриваются на глазах наблюдателя, над чем призадумывался еще *Митчерлих*¹ в своей классической работе об изоморфизме этих солей, и я считаю полезным привести здесь подлинные, но, к сожалению, забытые слова *Митчерлиха* по этому поводу: „Die Bestimmung des Wassergehaltes in Salzen, die so leicht anfangen zu verwittern, und so viel Wasser enthalten, ist mit grossen Schwierigkeiten verbinden, denn ein Teil des Salzes beginnt zu verwittern, ehe der andere seine mechanisch anhaftende Feuchtigkeit verloren hat, und der Versuch ist daher einer Art Glücksfall unterworfen, den rechten Punkt zu treffen, wo das Salz so trocken wie möglich ist, ohne gleichwohe etwas von seinem Kristallwasser verloren zu haben“.

Бура в отличие от 2 других декагидратов: соды и глауберовой соли, совершенно не изменяется на воздухе и встречается в природе; причина в сравнительной нагрузке ангидридной молекулы *буры*, которая меньше 100%. Во всех приведенных случаях перед нами новый вид *динамического равновесия в кристалле*. Чем выше молярный вес ангидридной молекулы, тем большее количество кристаллизационной воды она может уравновесить, а не стехиометрически связать. На примерах пара — молибдата и пара — вольфрамата натрия мы убеждаемся в этом с особенною убедительностью.

Данные приведенной таблицы находятся в полном согласии и с *упругостью пара* кристаллогидратов, т. к. действительно сода, глауберова соль и динатрийфосфат, как *пергидраты*, обнаруживают наивысшую упругость пара, которая обуславливается избытком воды над 100%.

Итак, мы видим, что степень постоянства кристаллогидрата можно предсказать: пергидраты разлагаются уже при обыкновенной температуре, что находит себе выражение в упругости пара. Остальные кристаллогидраты постоянны, и тем *постоянней*, чем меньше нагрузка ангидрида. Это подтверждается экспериментальными данными, как мы это видим на примере 2 приведенных в таблице меллитатов натрия.

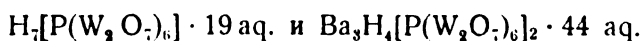
Наконец следует указать еще на одну соль натрия, на которую обращает внимание *Деде*², изучавший комплексные соли вообще и соли гетерополикислот в частности. Соль эта имеет следующий состав:



¹ Ostwalds Klassique. d. exakt. Wiss. Nr. 94.

² L. Dede. Komplexchemie (Leipzig, 1928), S. 71.

Она *изоморфна* со следующими 2 соединениями:



несмотря на различие катионов, относящихся даже к различным группам периодической системы, но различное количество молекул кристаллизационной воды.

Далее *Деде*, в виду значительного содержания кристаллизационной воды, считает определение строения этих 3-х соединений весьма затруднительным. Легко, однако, доказать, что ангидридная молекула этих соединений нагружена весьма низко в виду чего они должны обладать постоянством, как это видно из нижеследующего сопоставления.

Таблица 2

		Мол. вес гидрата	Нагрузка ангидрида
1	$\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 19 \text{ аq.}$	3260	11,70%
2	$\text{Na}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6] \cdot 19 \text{ аq.}$	3326	11,46%
3	$\text{Ba}_3\text{H}_4[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]_2 \cdot 44 \text{ аq.}$	7030	12,69%

Отсюда ясно видно, что приведенные в таблице 2-й соединения теоретически способны присоединить в 7—8 раз большее количество воды, так как *максимальная нагрузка молекулы ангидрида* у постоянных кристаллогидратов *равна молярному весу ангидрида*; равновесие в кристалле чисто динамическое и думать о *химическом характере* связи истинной кристаллизационной воды не приходится даже при самом незначительном содержании кристаллизационной воды. Недавно *Ракузину*¹ удалось доказать, что даже кристаллогидрат *щавелевой кислоты* не представляет собою стехиометрического соединения. Только *рентгеноскопическое* исследование может дать на полное и ясное представление о внутреннем строении кристаллогидратов.

Кристаллогидраты солей калия и аммония

До прошлого года считалось вполне установленным, что ион калия только в редких случаях обнаруживает некоторую склонность к образованию гидратов. В прошлом году *Ракузин* извлек из забвения работу *Эрдмана и Маршана*², из коего видно, что нейтральный *меллитат калия* выдерживает нагрузку в 9 мол. воды, а кислый меллитат выдерживает нагрузку даже в 27 мол. воды, как это видно из нижеследующих данных.

¹ Biochem. Z. **226**, 133—138 (1930)

² Z. Kristallogr. **73**, 270—273 (1930)

³ Lieb. Annal. **68**, 327—31 (1848)

Таблица 3

	Мол. вес гидрата	Нагрузка:		Темп. обезв.
		гидрата	ангидрида	
1. Нейтр. К.—М $C_6(COOK)_6$ 9 аэ	732	22,13	28,42	180°
2. Кисл. К.—М. К.—М. + $2C_6(COOK)_6$ 27 аэ.	1902	25,55	34,32	—

В связи со сказанным выше цифры эти в пояснении не нуждаются. Мы лишний раз видим, что высокий вес молекулы меллитовой кислоты, увеличивая вес ангидридной молекулы, придает ей способность выдержать соответственно высшую нагрузку воды.

Достоинно внимания, что и Менделеев¹ заметил, что $KHTeO_4$ и K_2TeO_4 способны кристаллизоваться с 3—5 молекулами воды, тогда как сульфат калия кристаллизуется без воды.

При дальнейшем изучении литературы я узнал, что и танталовая кислота в соединении ее с ионами К и Na ведет себя так же, как меллитовая кислота, как это видно из следующих, опять таки забытых данных, относящихся к кислоте $H_5Ta_6O_{19}$ ².

Таблица 4

	Мол. вес гидрата	Нагрузка	
		гидрата	ангидрида
1. $K_2Ta_6O_{19}$ 16 аэ.	1807	15,92	18,96
2. $Na_2Ta_6O_{19}$ 25 аэ.	1901	23,42	30,59

Перед нами снова 2 слабо нагруженных, следовательно, вполне жизнеспособных кристаллогидрата, при чем снова сказывается более сильная склонность иона натрия к гидратации.

Наконец, следует упомянуть о том, что *гекстанталат калия* введен в медицину *Моргентом и Розенталем*³, как противодействие при внутреннем отравлении соединениями сурьмы.

Я здесь коснулся вопросов медицины потому, что в последние годы, именно при лечении тропических болезней, в котором прежде время играл такую важную роль рвотный камень, велись работы, имевшие целью связать ион сурьмы с более сильным комплексообразователем (Komplexbildner), чем винный камень, чтобы полученное соединение могло содержать больше кристаллизационной воды⁴.

Этой способностью к образованию комплексов обладают пирохтеин и пирогалол, которые с окисью сурьмы дают соедине-

¹ Основы химии. 4-ое издание 983, (1882)

² Брокгауз-Эфрон. Энциклопедический словарь, 64, 609, (1901) (Колотов, Менделеев).

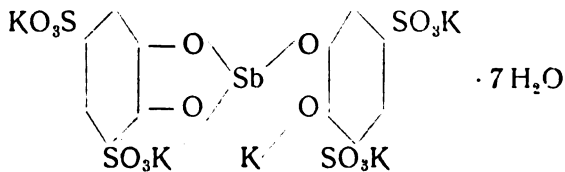
³ Arch. f. exp. Pathol. 69, 275, (1912), цит. по А. Г. Клинге. Новые и новейшие лекарства сред. в. 2-ая, 376, (1914).

⁴ Uhlenhuth, Kuhn u. Schmidt. Arch. f. Tropenhyg. (1925), 634 (zit. п. Н. Schmidt); Haus Schmidt Z, angew. Chemie 43, 965. ff; Liebig's Ann. 421, 159 — 249. В последнем 2-х последних сочинений я обязан любезности проф. Г. Шмидта в Дрездене.

ния в отношении 1:1; соединения эти в виду их нерастворимости применены *Фейглем* для аналитического определения сурьмы.

Растворимость достигается, например, введением групп новых сульфокислот. С калийной солью пирокатехин-сульфоновой кислоты окись сурьмы в присутствии КОН дает нейтральную очень прочную соль, представляющую собой внутренний комплекс, кристаллизующуюся с 7-ью мол. воды, и не разлагающуюся при действии кислот или щелочей.

Состав отвечает формуле:



Калий-сурьма—III—биспирокатехин-дисульфоновокислый калий (антимозан).

В отличие от пирокатехиновых соединений *Фейгля* здесь один атом сурьмы связан с 2-мя мол. комплексообразователя, и мы снова видим, что только достаточно высокий молярный вес ангидрида дает ему возможность уравновесить 7 мол. кристаллизационной воды, что для иона К авторами было достигнуто *впервые*, так как им существование меллитатов и гексатанталатов не было известно.

Соль, вполне аналогичная *антимозану*, приготовлена и для натрия. Она также кристаллизуется 7-ю мол. воды, обладает еще лучшими хемотерапевтическими свойствами названа *неоантимозаном*. Обе соли описаны, как мы видели, как весьма прочные соединения, что находится в полном согласии с теорией, как это видно из следующих данных.

Таблица 5

	Брутто-формула	Мол. вес:		Нагрузка ангидрида
		гидрата	ангидрида	
1 Антимозан . .	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Sb K}_5 \cdot 7\text{aq}$	972	846	14,89%
2 Неоантимозан	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_{16}\text{S}_4\text{Sb Na}_5 \cdot 7\text{aq}$	892	765	16,44%

Итак, перед нами снова 2 комплексных кристаллогидрата свойства которых можно было предсказать. Здесь только обращает на себя внимание одинаковое число мол. воды у обоих кристаллогидратов.

Сравнивая между собою данные приведенных 5 таблиц мы видим, что при *достаточном весе ангидридной молекулы и соли калия могут выдержать нагрузку в 27 мол. воды, давая стойки*

кристаллогидраты. Отличие иона натрия в этом отношении заключается только в том, что он уже при сравнительно небольшом весе ангидридной молекулы перегружается, давая *нестойкие пергидраты* с кислородными кислотами. В этом существенное отличие иона натрия, и на этом, повидимому, основано и различное *физиологическое* действие их. Следует однако отметить, что, по вполне понятным соображениям, и иону магния до известной степени свойственна способность давать пергидраты, как это видно из следующих данных:

Таблица 6

	Нагрузка ангидрида	Примечание
1 Mg-хлорид, бишофит $MgCl_2 \cdot 6aq$	113,68%	Единствен. природный пергидрат твердый
2 Mg-сульфат, эпсомит, горькая соль $MgSO_4 \cdot 7aq$	104,90	В природе только в растворах.
3 Mg-цитрат $Mg_3[C_3H_4OH(COO)]_2 \cdot 14aq$	56,0	Легкое слабит средство.

Существование кристаллогидрата хлористого магния в природе в твердом состоянии становится понятным если вспомнить, что получить безводный хлористый магний прямым путем нельзя. Также совершенно понятно, почему в природе существует *кизерит*, а не эпсомит. Аналогичное явление наблюдается, как мы видели также для тенардита и мирабилита. Наконец становится ясным почему глауберова и горькая соли обладают одинаковыми *физиологическими* свойствами. В соединении с тяжелой молекулой *меллитовой кислоты* даже ион *аммония* приобретает способность к образованию гидратов. Так *В. Ф. Рихтер*¹ еще в 1891 г. указывает, что меллитат аммония дает кристаллогидрат с 9 мол. воды, что до прошлого года было забыто, так что мы в цитированной работе *Эрдмана и Маршана* находим, что ими были добыты следующие 2 кристаллогидрата.

Таблица 7

	Мол. вес гидрата	Нагрузка	
		гидрата	ангидрида
1 Ам-М, Нейтр. меллитат. Ам., $C_6(CO_2Am)_6 \cdot 9aq$	586	27,63	38,20
2 Кислый. меллитат Ам. Ам-М + $2C_6(CO_2H)_6 \cdot 18aq$	1432	22,62	29,24

Таким образом, мы видим, что забыт был и *тримеллитат аммония*, выдерживающий нагрузку в 18 мол. воды, тогда как мономеллитат выдерживает только 9 мол. Понятно, что оба гидрата не перегружены и если нейтральный меллитат выветривается, то это объясняется только тем, что склонность к образо-

¹ V. v. Richter. Chem. d. Kohlenstoffverb. (Bonn, 1891) 870.

ваню гидратов в ионе аммония еще не так ясно выражена, как в ионе калия и в особенности натрия. Другие полигидраты для солей аммония не описаны.

Впрочем у Вальдена¹ имеется указание на аммонийную соль комплексной кислоты следующего состава: $\text{Am}_6\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40} \cdot 21\text{aq}$.

Соль эта кристаллизуется с 21 мол. воды, нагрузка ее ангидрида 13,90%, и Вальден вполне справедливо считает это соединение не стехиометричным.

Кристаллогидраты рубидия и цезия

Только в квасцах, которых литий, как известно, не дает, обнаруживается склонность и этих двух металлов к образованию гидратов, и так как в квасцах на 6 мол. воды больше, чем в сульфате алюминия, то приходится допустить, что эти 6 мол. воды связаны с 2 атомами щелочного металла даже у Rb и Cs, которые сами по себе не склонны к образованию гидратов, так что здесь можно говорить о „скрытой“ склонности к гидратации. Из следующей таблицы явствуют свойства квасцов 5 щелочных металлов.

Таблица 8

		Нагрузка ангидрида	Концентрация насыщенного раствора.		Точки перехода	Примечание
			ангидрид.	гидрат.		
1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Am}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq}$	91,13%	6,5/20 ⁰	13,66/20 ⁰	95 ⁰	В прир. чермигит
2	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq}$	85,12%	—	46,7/13,3 ⁰	63 ⁰	В прир. мездозит
3	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq}$	83,52%	7,7/20 ⁰	15,13/23 ⁰	91 ⁰	В прир. калинит
4	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq}$	71,10%	—	2,27/17 ⁰	109 ⁰	
5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{aq}$	61,58%	—	0,619/17 ⁰	122 ⁰	Колич. отцезия

В приведенной таблице формулы квасцов указаны полные а не общепринятые половинные, т. к. для этого у нас нет достаточных оснований. Свойства квасцов, как мы видим, снова доказывают справедливость положения, что *кристаллогидраты тем постояннее, чем меньше нагрузка ангидрида*. Сообразно с этим мы видим, что квасцы встречаются в природе, растворимость возрастает с нагрузкой ангидрида, а точки перехода соотв. падают. Общеизвестное явление большой *растворимости натриевых квасцов* легко объясняется *максимальной* склонностью иона натрия к образованию гидратов: в квасцах на 2 атома натрия приходится всего 6 мол. воды, вместо 10 мол. в глаубе-

¹ P. I. Walden, Theorien d. Lös. in ihrer Geschichte, Entwickl. (Русский перевод (1921), 110).

ровой соли. Этим же объясняется и низкая т. „плавления“ натриевых квасцов, т. к. сущность явления растворения и плавления, как известно, одна и та же.

Кристаллогидраты солей лития

По своему положению в периодической системе литий и в отношении склонности к образованию гидратов обнаруживает довольно много аналогичного с кальцием, и только в хлороплатинате Li проявляется аналогия с Na. С особенной яркостью эта близость к кальцию проявляется в галоидных солях лития для которых известны не только кристаллогидраты, но и *аммиакаты* и кристаллалкоголяты и т. д. *Фтористый литий* аналогично фтористому кальцию гидрата не дает. Для остальных кристаллогидратов *Богородским*¹ получены следующие точки перехода, как он выражается.

Таблица 9

		3 аq	2 аq	1 аq	Примечание
1	LiCl	-15°	21,5°	98°	При 300° ангидрид нолита еще не чист, т. к. он раз'едает стекло и фарфор.
2	LiBr	+3,5°	44°	159°	
3	LiI	75°	80°	300°	

Приведенные данные чрезвычайно поучительны. *Тригидрат* LiCl, как *пергидрат*, существует только при низких температурах, тогда как ди- и моногидрат постоянны, при чем постоянство тем больше, чем меньше нагрузка ангидрида. Еще ярче эта законность выражена у 3 гидратов LiBr, и наконец, у LiI мы видим, что моногидрат его отдает воду только при температуре около 300°. Ясно, что во всех 9 случаях речь может идти только о *динамическом* равновесии внутри кристалла, как и во всех вышеописанных случаях.

Что касается аммиакатов, то LiCl по наблюдениям *Боннефуа*² дает соединения 1, 2, 3 и 4 мол. NH₃. Данные *Боннефуа* представляются в следующем виде.

Таблица 10

	LiCl . NH ₃	LiCl . 2 NH ₃	LiCl . 3 NH ₃	LiCl . 4 NH ₃
Темп. добывания . . .	+ 85°	69 — 85°	15 — 60°	- 18°
Упр. пара 12° . . .	—	—	—	754 мм

¹ Abegg 11,2 (1908), 120 f. f.; Журнал Русск. ф-х. Общества, 29, 179, (1897).

² Abegg II, 2, (1908), 125.

Итак мы видим, что тетрааммиакат хлористого лития существует только при низких температурах, а остальные 3 аммиаката, как у гидратов, тем постоянной, чем меньше нагрузка хлорида, в виду чего они при обыкновенной температуре не развивают упругости пара.

Над аммиакатами галоидных солей лития работали также *Бильц и Ганзен*¹.

Боннефуа добыл также ряд соединений LiCl с 3 мол. аминов вплоть до амиламина, какового свойства хлориды остальных щелочных металлов также не обнаруживают.

Кристаллалкоголяты LiCl существуют с 3 мол. метанола и 4 мол. этанола и образуются с выделением значительного количества тепла. На этом, как известно, основано количественное отделение лития от остальных щелочных элементов.

Из других кристаллогидратов солей лития обращает на себя некоторое внимание $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{aq}$.

Надійшло до редакції
1/XI 1931 р.

¹ Z. anorg. allg. Chemie, **127**, 1, (1923); **130**, 93, (1923).

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ЖЕЛЕЗА НА СПИРТОВОЕ БРОЖЕНИЕ ПРИ ДОСТУПЕ ВОЗДУХА

А. Малков

(Лаборатория Московского дрожжевого завода)

Систематическое изучение вопроса о роли солей железа и меди в процессах дыхания и брожения началось с появления теории окислительного катализа¹.

О. Warburg и его школа провели весьма много работ, посвященных изучению окислительных процессов с точки зрения катализа солями Fe и Cu. К сожалению среди многочисленных работ О. Warburga и его сотрудников не получили достаточного освещения такие вопросы как влияние того или иного количества солей железа на размножение дрожжей, на спиртообразование, на количество исчезнувшего во время брожения редуцирующего жидкостъ Феллинга сахара и ряд других вопросов, касающихся физиологии дрожжевой клетки.

В 1929-30 году автором данного исследования прорабатывался вопрос о роли железных солей в процессе брожения при сильном аэрировании питательного сусла. Отсутствие времени не позволило заняться оформлением для печати экспериментального материала. За этот отрезок времени появились весьма интересные данные по разбираемому вопросу. Так *Розенталь и Марш*² ставили опыты по вопросу о влиянии ряда металлов на процесс брожения и нашли, что соли железа подавляют размножение дрожжей и в присутствии Fe⁺⁺⁺ сбраживается больше сахара чем при Fe⁺⁺. С. Elochjem³ занялся вопросом влияния железа на размножение и обмен веществ у дрожжей. Результаты его работ противоречат до некоторой степени работам вышеупомянутых украинских авторов. С. Elvehjem нашел, что при отсутствии железа в питательной среде, дрожжи весьма слабо размножаются. Прибавление незначительных количеств железа к питательной среде повышает размножаемость дрожжей. В то-же время С. Elvehjem нашел, что в среде не содержащей солей железа, понижается дыхательный коэффициент дрожжей и уменьшается содержание цитохрома. В таком состоянии на-

¹ O. Warburg. Ber. d. deut. Chem. Gess. (1925) 58, 1001.

O. Warburg. Über die katalytischen Wirkungen der lebendigen Substanz (1928).

² Український хемічний журнал (1930), 5, техн. час., 127.

³ С. Elochjem. Jour. Biol. Chem. (1931), 90, 111, цитир. по Wochen. f. Brauerei 46 (1931).

ходится вопрос о роли солей железа в процессе брожения и размножения дрожжей. Вполне очевидно, что имеющиеся в литературе противоречивые сведения требовали дальнейшего изучения вопроса. При чем необходимо отметить, что быстрейшее разрешение вопроса имеет не только теоретическое, но и большее практическое значение, в частности, в технологии бродильных производств.

Учитывая все вышесказанное я, решил опубликовать имеющийся в моем распоряжении экспериментальный материал по вопросу о роли солей железа в процессе брожения и размножения дрожжей.

Методика

При проведении данной работы применялись следующие методы анализа.

1. Определение сахара до и после брожения по *Бертрану*.
2. Определение азота по методу *Кьельдаля*.
3. Учет размножаемости дрожжей при помощи центрифуги или весовым путем на взвешенных фильтрах с последующей сушкой дрожжевого осадка на фильтре до постоянного веса.
4. Определение спирта в дистилляте пикнометром.
5. Подъемную силу дрожжей по методу немецкого дрожжевого синдиката¹.
6. Определение рН электрометрически (хингид. метод).
7. Определение P_2O_5 калориметрически по *Бриггсу*.
8. Определение железа по методу автора².

Экспериментальная часть

Опыт I

ВЛИЯНИЕ Fe НА БРОЖЕНИЕ ПРИ СИЛЬНОМ АЭРИРОВАНИИ ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ.

Приготовление питательной среды производилось следующим образом:

1. 500 г мелассы разбавлено до 1,5 л дистиллированной водой. Полученное сусло подкислено 10 см³ H₂SO₄ у. в. 1,84 и обработано при кипячении в течении 15 минут железными опилками (3% по весу неразбавленной мелассы). Прибавлено 55 г суперфосфата. После 20 минут взбалтывания жидкость отфильтровывалась от осадка. Фильтрат охлаждался и доводился до 2,5 л. На брожение бралось 1,25 л.

2. Та же меласса, что в опыте с Fe, с тем-же прибавлением всех химикалий, за исключением железных опилок. Меласса не

¹ G. Foth. Handb. d. Spiritusfabrikation (1929) S. 613.

² А. Малков. Химическая промышл. (1931), № 1.

обрабатывалась кипячением, фильтровалась от суперфосфата и доводилась дистиллированной водой до 2,5 л. На брожение бралось 1,25 л.

Опыт проводился при аэрировании питательной жидкости. Питательная жидкость подавалась дрожжам частями в течение 4 ч. 00 мин. следующим образом:

Таблица 1.

	Промежутки в мин.	Сусла в см ³
1	30	50
2	30	50
3	30	100
4	30	100
5	30	150
6	30	150
7	30	200
8	30	200

Дрожжи 2-й генерации брались для посева по 30 г.

Прежде чем пустить приток согласно вышеприведенному порядку, происходило „подмолаживание“ дрожжей. Дрожжи разбалтывались в 50 см³ приготовленного мелассового сусла и 50 см³ водопроводной воды и оставлялись на 1 час при комнатной температуре. В это время в склянку на 8 л вливалось 200 см³ мелассового сусла и 3700 см³ водопроводной воды, нагретой до 30°C, и прибавлялись подмоложенные дрожжи. Сосуд с жидкостью и дрожжами закрывался пробкой, через которую проходили три трубки: одна кончалась у дна сосуда, а две у основания пробки. Из двух последних трубок - одна присоединялась к водоструйному насосу, а другая через каучуковую трубку с зажимом вела к цилиндру с мелассовым сусликом, из которого впоследствии (см. табл. 1) сифоном притекало суслик в бродящий сосуд.

Брожение 26 часов

Таблица 2

Метод обра-ботки	Усвоен. азота в %/о/о	Усв. Р ₂ О ₅ в %/о/о	Выход дрож. в %/о/о взятой мелассе	Под'ем. сила дрожж.	Азота в дрож. в %/о/о на сухое вещество	Р ₂ О ₅ в дрожжах в %/о/о на сухое вещ.
1 Обработ. Fe	53,92	54,54	19,20	53 мин.	7,45	5,34
2 Без обра.	30,58	40,9	13,20	76 .	8,06	4,36

Из приведенного опыта, поставленного на мелассовом сусле и при соблюдении производственных условий видно, что обогащение питательной среды железом приводит к повышению размножения дрожжей и к лучшему усвоению азота и P_2O_5 .

Опыт 2

Условия опыта те же, что в первом опыте. Меласса для опыта взята другая и заквашена другими дрожжами 2-ой генерации.

Брожение 48 часов

Таблица 3

Метод обработки	Усвоен. азота в %/100	Усвоен. P_2O_5 в %/100	Под'ем. сила дрожжей в мин.	Азот в дрожжах в % % на сух. веществ.	P_2O_5 в дрож. в % % на сух. вещ.	Выход дрожжей в % % по взятой мелассе
1 Обработка Fe 15 м.	45,12	100,0	62	6,45	3,97	13,80
2 Безобработ.	37,80	51,33	61	7,15	3,59	10,65

Второй опыт подтвердил выводы, сделанные на основании первого опыта. В питательной среде обработанной железными опилками, происходило лучшее усвоение азота и фосфора и лучшее размножение дрожжей.

Дальнейшее изучение вопроса о влиянии солей железа на брожение.

Опыт 3

Для проведения 3-го и дальнейших опытов готовилась среда следующего состава:

Взято: тростникового сахара 150 г
 KH_2PO_4 6 „
 $MgSO_4$ 8 „
 вытяжки из солодовых ростков (120 г
 ростк. + 600 см³ дистиллиров. воды
 извлеч. 1 час при 45°C).

Все доведено до 3 л.

На каждый опыт бралось по 0,5 л и доводилось до 1 л.

Дрожжей для посева бралось по 30 г (дрожжи 2-й генерации).

Прежде, чем приступить к заквашиванию дрожжами к питательной среде прибавлялось 50 см³ смеси, состоящей из 4 см³ 20% раствора сегнетовой соли и того или другого количества раствора $FeSO_4$ установленной концентрации.

Приготовление смеси производилось следующим образом.

Требуемый объем закисной соли серно-кислого железа смешивался с вышеуказанным объемом сегнетовой соли и кислая реакция среды притуплялась $\frac{1}{5} N$ раствором NaOH до нейтрального пункта по лакмусовой нейтральной бумажке. Смысл прибавления сегнетовой соли сводился к тому, что в присутствии ее не происходит выпадение железа в осадок при нейтрализации кислой реакции раствора $FeSO_4$. Нейтрализация кислого характера $FeSO_4$ проводилась с целью получения нужного pH в питательной жидкости.

Брожение при аэрировании. Редуц. веществ до опыта $2,67\%$ — 2 часа.

Данные на 100 см³

Таблица 4

	Приб Fe ⁺⁺ в мг	pH до брож.	Сбражено редуцир. ве- ществ в г	Под'емн. сила дрож- жей в мин.	Цвет дрож- жей после брожения
1	1,98	4,55	2,61	63	+
2	3,96	4,55	2,60	59	+ +
3	5,94	4,55	2,62	61	+ +
4	7,94	4,55	2,62	64	+ + +

Приведенный 3 опыт не дал нам расхождений по количеству сбраженного сахара в зависимости от концентрации Fe⁺⁺.

Причина, очевидно, крылась в длительности проводимого брожения. При аэрировании бродящей жидкости в течении 2-х часов общее количество редуцирующих веществ ($2,67\%$) питательной среды были сбражены почти нацело. Естественно, что дальнейшие опыты необходимо было проводить в более короткое время.

Опыт 4

Среди того же состава, что в предыдущем опыте. К 1 л. жидкости при 30° С прибавлено 20 г дрожжей 1-ой генерации. Длительность брожения 1 час при продувании воздуха.

Данные на 100 см³ жидкости

Таблица 5

	Прибавл. Fe ⁺⁺ в мг	pH до брожения	Сбраж. сахара в г	Под'емная сила дрож- жей в мин.
1	0,6	4,52	2,02	55
2	1,2	4,52	2,29	56

В приведенном опыте зависимость между количеством прибавленного железа и сброженным сахаром уже достаточно выявилась: при увеличении концентрации Fe^{++} увеличивается количество сброженного сахара.

Опыт 5

Условия те же что в предыдущем опыте.

Данные на 100 см³

Таблица 6

	Прибавлен. Fe^{++} в мг	pH до брожен.	Сброжено редуцир. веществ в г	Подъемная сила дрож. в мин.	Образова- лось алко- голя в вес. %
1	2,40	5,56	1,862	53	0,32
2	0,00	5,56	1,646	52	0,37

Опыт 5 показал, что повышение количества сброженного сахара не связано с повышением количества образовавшегося алкоголя.

Опыт 6

Условия те же, что в предыдущем опыте.

Данные на 100 см³

Таблица 7

	Прибавл. Fe^{++} в мг	pH до брожения	Сброжено сахара в г	Подъемн. сила дрож- жей	Образов. алкоголя в вес. %
1	4,8	5,87	1,77	60	0,58
2	0,0	5,70	1,39	61	0,55

Опыт 7

Условия те же, что в предыдущих опытах. Дрожжи для посева взяты 20 г 1-ой генерации.

Данные на 100 см³

Таблица 8

	Прибавл. Fe^{++} в мг	pH до брожен.	Сброжено сахара в г	Подъемн. сила дрож- жей в мин.	Абсолютн. выход дрож- жей в мг	Образован. алког. в весов. %%
1	4,8	4,38	1,569	53	660	0,37
2	0,0	5,41	1,454	48	230	0,40

Из опытов 6 и 7, проведенных в разное время на разных дрожжах, видно, что количество сброженного сахара зависит от количества Fe^{++} в питательной смеси. Из этих же опытов следует, что прибавление Fe^{++} способствует повышению выхода дрожжей, без повышения количества образовавшегося алкоголя.

Опыт 8

Условия те же, что в предыдущем опыте.

Данные на 100 см³

Таблица 9.

	Прибавлен. Fe^{++} в мг	pH до брожен.	Сброжено сахара в г	Подъемная сила дрож- жей в мин.
1	9,6	4,66	1,24	53
2	0,0	5,57	1,68	50

Но благоприятное действие Fe^{++} на количество сбраживаемого дрожжами сахара должно иметь свой предел, выше которого начинается подавление процесса. Такое явление наблюдалось в последнем опыте 8, где прибавление 9,8 мг Fe^{++} привело к угнетению процесса по сравнению с контрольным опытом без прибавления железа.

Таким образом из приведенного материала видно, что прибавление железа к питательной среде приводит к некоторому изменению процесса брожения.

Железо приводит к понижению бродильных свойств дрожжей. В опытах 5, 6 и 7 количество образовавшегося при процессе брожения спирта оставалось в параллельных опытах одинаковым, несмотря на то, что количество исчезнувшего сахара было разное. Подсчитав какое количество спирта должно теоретически получиться за счет исчезнувшего сахара, получают естественно больше спирта в случае лучшего сбраживания сахара.

В действительности же количество найденного алкоголя не было больше там, где сброжено больше сахара. Подсчитав потери алкоголя по разности между теоретическим выходом „А“ и действительным „В“ и разделив полученную разность из данных опыта с Fe^{++} на разность данных А' и В' параллельного опыта без Fe^{++} : $\frac{A - B}{A' - B'}$, получают в цифровом выражении степень изменения процесса в сторону понижения образования спирта, или, что все равно, в сторону образования более или менее глубоко окисленных продуктов.

Данные на 100 см³

Таблица 10.

	№№ табл. откуда взяты данные	Прибав. Fe ⁺⁺ в мг	Исчезло редуцир. вещ. в г при брожении	Теоретический выход алкоголя в г	Действ. найдено алкоголя в г	Отношение $\frac{A-B}{A'-B'}$
1 } 2 }	6	2,40	1,862	0,95	0,32	1,36
		0,00	1,646	0,84	0,37	
3 } 4 }	7	4,80	1,770	0,90	0,58	2,00
		0,00	1,390	0,71	0,55	
5 } 6 }	8	4,8	1,559	0,80	0,37	1,30
		0,00	1,454	0,73	0,40	

Таблица 10, построенная на основании вышеуказанных вычислений, показывает, что брожение в присутствии железа приводило к понижению процесса алкогольного брожения в 1,3—2,0 раза, или, наоборот к повышению окислительного процесса в 1,3—2,0 раза. Какие продукты окисления образовывались в том и другом случае, — не выявлялось.

Выводы

1. Fe⁺⁺ от 0,6 до 4,8 мг на 100 см³ жидкости способствует лучшему „сбраживанию“ сахара.

2. Более высокое содержание железа (9,6 мг на 100 см³ жидкости) снижало количество „сбраженного“ сахара.

3. Количество образовавшегося алкоголя на единицу „сбраженного“ сахара в присутствии Fe⁺⁺ значительно ниже, чем в параллельных опытах без Fe⁺⁺.

4. Количество образовавшихся дрожжей на единицу „сбраженного“ сахара, в присутствии Fe больше, чем в параллельных опытах без Fe.

5. Качество получаемых дрожжей нормальное.

6. Количество усвоенного дрожжами азота и фосфора питательной среды больше при „брожении“ в присутствии железа.

7. В присутствии Fe происходит понижение выхода спирта в 1,3—2,0 раза, что равно соответствующему повышению окислительных процессов.

Надійшло до редакції
14-ІІ — 1932 р.

Schlussfolgerung

1. Gärungsuntersuchungen mit und ohne Fe bei starke Luftung der Nährlüssigkeit zeigten dass Fe⁺⁺ — 0,6—4,8 mgr. pro 100 c. c. beschleunigt die Vergärbarkeit des Zuckers.
 2. Bei höhere Konzentrationen des Fe⁺⁺ (9,6 mgr. Fe⁺⁺ pro 100 c. c.) ist die Quantität des vergorenes Zuckers herabgesetzt.
 3. Die quantitative Bestimmungen des entstandenes Alcohols zeigten, das Gegenwart von Fe⁺⁺ ist es viel weniger als ohne Fe⁺⁺.
 4. Die Quantität der Hefevermehrung ist in Gegenwart von Fe höher als ohne Fe.
 5. Die Qualität der Hefe ist normal.
 6. Die Hefe assimilierten viel mehr Sfikstoff und P₂O₅ in Gegenwart von Fe.
-

МЕТОД РАСЧЕТА РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОГРАММ

Н. Д. Борисов

(Рентгенографическая лаборатория Украинского Государственного института прикладной химии)

При работе со спектрографом Seemann'a (схематически представленным на рис. 1, где К— кристалл, N— нож (клин) и Р— фотопластинка, для которого колебание кристалла связано с перемещением фотопластинки касательно к окружности радиуса a (обозначено пунктиром), чрезвычайно важно иметь точный способ расчета спектральных линий, позволяющий производить следующие вычисления:

1) вычислять угол поворота спектрографа для случая с'емок, как с первичным, так и без первичного луча, для любой области спектра и с любым кристаллом;

2) определять рабочую часть пластинки при работе в данной области спектра;

3) вычислять дисперсию в разных участках спектра при переходе от одного кристалла к другому и при разных расстояниях фотопластинки до ножа;

4) вычислять данные для построения дисперсионной кривой.

Наиболее простым методом расчета спектрограмм, главным образом, коротковолновой части спектра, является способ пропорции, состоящий в следующем: зная расстояние a_1 от первичного луча λ_0 до линии с известной длиной волны λ_1 и промеряя расстояние a_2 от первичного луча до искомой линии λ_x (рис. 2), получаем следующее

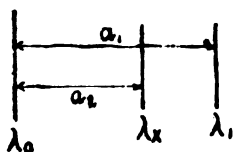


Рис. 2.

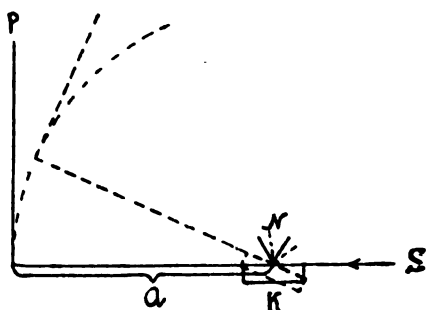


Рис. 1.

соотношение: $\frac{\lambda_1}{\lambda_x} = \frac{a_1}{a_2}$ откуда $\lambda_x = \lambda_1 \frac{a_2}{a_1}$. . (1).

Анализируя это выражение, приходим к следующему заключению: из уравнения Брэгга имеем: $\lambda_1 = 2d \sin \varphi_1$ и $\lambda_x = 2d \sin \varphi_2$. Деля одно уравнение на другое, получаем: $\frac{\lambda_1}{\lambda_x} = \frac{\sin \varphi_1}{\sin \varphi_2}$, откуда $\lambda_x = \lambda_1 \frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1}$ (2)

¹ R. Glocker. Materialprüfung mit Röntgenstrahlen 1927, S. 90.

Таким образом в уравнении (1) отношение $\frac{a_2}{a_1}$ есть ничто иное, как отношение $\frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1}$ из уравнения (2). Нетрудно видеть,

что это положение неверно уже потому, что a_1 и a_2 являются не \sin , а tg углов φ (рис. 3), где К—кристалл, S—падающий луч, N—нож и P—фотопластинка. Таким образом область применения этого способа лежит в очень узких пределах малых

углов для которых отношение $\sin \varphi$ можно без большой погрешности заменить отношением $\text{tg} \varphi$. Одним из крупных недостатков этого способа является то обстоятельство, что он требует чрезвычайно точной установки отражающих плоскостей кристалла по отношению к первичному лучу и является совершенно неприемлемым для случаев с'емок со скошенной установкой кристалла, в чем нетрудно убе-

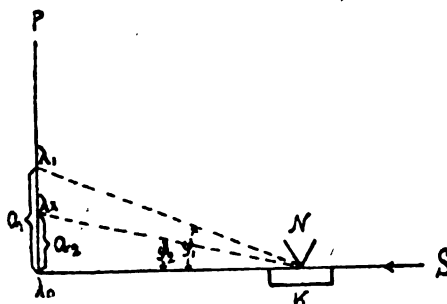


Рис. 3.

диться из рис. 4 (Щеле — камерный метод), где S—падающий луч, N—нож, К—кристалл, P—положение фотопластинки при правильном положении кристалла и при повороте спектрографа на угол φ , P₁—положение той-же пластинки при скошенной

установке кристалла на угол φ , l—место фиксирования линии $\sin \varphi$ на фотопластинке при правильном положении кристалла (обозначено пунктиром) и l₁—положение той же линии на пластинке при скошенной установке кристалла на угол φ . Рассуждая точно таким же образом, для другой линии приходим к заключению, что отношение расстояний a и a₁, от первичного луча до линии l,

к соответствующим расстояниям до соседней линии, будет различным в первом и втором случае, а следовательно—и длина ее волны по уравнению (1). В 3 колонне таблицы 1 приводим данные расчета по этому способу спектра, второго порядка, W антикатода, К серии со скошенной установкой кристалла NaCl.

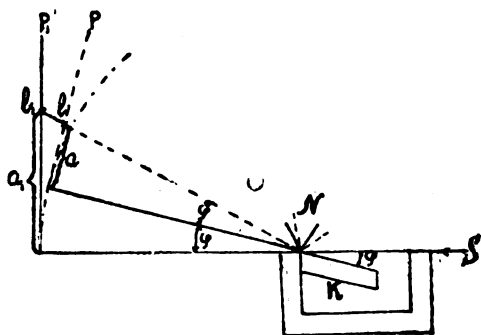


Рис. 4.

Спектрограф Сеemann'a. Расстояние: нож — фотопластинка ≈ 300 мм. Таблица 1

№№ линий	Расст. от пер. луча в мм (промер)	$\lambda_{1/2}$ в Х.Е. вычисленные	Название линий	λ в Х.Е. по Siegbahn'u	Δ в Х.Е.	Расст. от пер. луча в мм (вычисл.)	$\lg \operatorname{tg} \varphi$	φ	$\lg \operatorname{Sin} \varphi$	$\lg d \operatorname{Sin} \varphi^1$	λ в Х.Е. вычисленное	Δ в Х.Е.
1	22,4	Исходная	β_2	179,40	—	19,20	$\bar{2},80538$	$3^\circ 39' 19''$	$\bar{2},80450$	2,25382	Исходн.	—
2	22,9	183,40	β_1	184,36	0,96	19,70	$\bar{2},81735$	$3^\circ 45' 25''$	$\bar{2},81640$	2,26572	184,00	0,36
3	25,5	204,22	α_1	208,85	4,63	22,30	$\bar{2},87118$	$4^\circ 15' 42''$	$\bar{2},86998$	2,31930	208,24	0,61
4	26,0	208,23	α_2	213,52	5,29	22,80	$\bar{2},88081$	$4^\circ 20' 46''$	$\bar{2},87956$	2,32888	213,24	0,28

 $1 d \operatorname{Sin} \varphi$ из формулы Брайга для спектра второго порядка $2 \lambda \approx 2 d \operatorname{Sin} \varphi$ Спектрограф Сеemann'a. Расстояние: нож — фотопластинка ≈ 300 мм. Таблица 2

№№ линий	Расстоян. от перич луча в мм (промер)	λ в Х.Е. вычисленные	Название линий	λ в Х.Е. по Siegbahn'u	Δ в Х.Е.	λ в Х.Е. вычисленные	Δ в Х.Е.	λ в Х.Е. вычисленные	Δ в Х.Е.
1	82,7	Исходная	α_2	1484,52	—	—	—	α_2	—
2	82,0	1471,91	α_1	1473,48	1,57	α_1	—	1472,38	1,10
3	78,8	1414,51	γ_1	1417,7	3,19	1418,66	0,96	1416,89	0,81
4	71,8	1288,85	β_4	1298,74	9,89	β_4	—	1295,50	3,24
5	70,7	1269,11	β_1	1279,17	10,06	1279,80	0,63	1276,42	2,75
6	69,6	1249,37	β_3	1260,00	10,63	1260,86	0,86	1257,35	2,65
7	68,5	1229,61	β_2	1241,91	12,30	β_2	—	1238,27	3,64
8	60,2	1080,63	γ_1	1095,53	14,90	1095,04	0,49	1094,32	1,21
9	58,5	1050,12	γ_2	1065,84	15,72	1064,95	0,89	1064,85	0,99
10	58,2	1047,71	γ_3	1059,65	—	γ_1	—	γ_3	—
11	50,1	899,3	Кант Br	—	—	—	—	—	—
12	26,6	477,5	Кант Ag	—	—	—	—	—	—

Из 6 колонны таблицы 1 видно, что уже при расстоянии в 26 мм от первичного луча ошибка при вычислении длин волн по первому способу превышает 5X.E.

Гораздо лучшие результаты получаются при расчете неизвестной линии λ_x находящейся между двумя ближайшими известными линиями λ_1 и λ_2 (рис. 5). Расчет производится таким образом: промерив расстояние a между λ_2 и λ_1 и расстояние b от λ_x до любой из двух, составляем пропорцию из соотношений: на a мм приходится $\lambda_2 - \lambda_1$ X.E., а на b — X; откуда

$$X = \frac{b}{a} (\lambda_2 - \lambda_1); \text{ зная } X \text{ в единицах измерения длин волн, нахо-}$$

дим значение λ_x прибавляя X к λ_1 или отнимая его от λ_2 .

Несмотря на то, что этот способ дает возможность промерять длины волн спектральных линий независимо от первичного луча и положения кристалла, однако он содержит крупный недостаток, — требуя знания длин волн двух, близко отстоящих от промеряемой линии, что не всегда представляется возможным.

В 3 колонне таблицы 2 представлены данные промера по первому способу и в 7 по второму способу спектра W антикатада, L серии первого порядка, при нормальном положении кристалла NaCl. В качестве известных линий при вычислении данных колонны 7 брались последовательно: $\alpha_1 - \beta_4$; $\beta_4 - \beta_2$ и $\beta_2 - \gamma_3$ с соответственными длинами волн

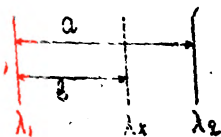


Рис. 5.

по Siegbahn'у представленными в колонне 5 (таб. 2, см. 85 стр.).

Из таблицы видно, что в то время, как первый способ дает совершенно неудовлетворительные результаты (колонны 3 и 6), по второму способу можно рассчитывать линии с допустимой погрешностью, правда, только в очень узких пределах длин волн (колонны 7 и 8). С расширением же области между известными линиями от α_2 до γ_3 , ошибки сильно возрастают, что представлено в последних двух колоннах таблицы 2.

Большим недостатком этого метода является то обстоятельство, что он, как и первый, не дает возможности предварительного расчета дисперсии, угла поворота спектрографа, рабочей части пластинки. От всех этих недостатков свободен третий метод расчета, к описанию которого мы и перейдем.

Уже раньше была указана основная ошибка предыдущих способов расчета, лежащая в неправильном применении формулы Брэгга: допущении равенства отношения Sin-ов отношению tg-ов углов φ . Учитывая это обстоятельство приходим к новому способу расчета. В таблице 3 приводим данные расчета по этому методу ранее рассмотренного спектра W антикатада L серии.

Для данных расчетов за исходную линию была взята d_2W с длиной волны по Siegbahn'у = 1484,52 XE, для которой прежде всего было вычислено расстояние от нее до первичного луча.

Спектрограф Сеетманпа. Кристалл NaCl. Расстояние — нож — фотопластинка = 300 мм

Таблица 3

№№ линий	Расстоян. от первич. луча в мм (вычис.)	Ig I γ φ	φ	Ig Sin φ	Ig 2d Sin φ	λ в Х.Е. вычислен- ные	Названия линий	λ в Х.Е. по Stegbahn'у	Δ в Х.Е.
1	82,04	1,43690	15° 17' 40"	1,42124	3,17159	Исходная	α ₂	1484,52	—
2	81,34	1,43318	15° 10' 12"	1,41777	3,16812	1472,72	α ₁	1478,48	0,76
3	78,14	1,41575	14° 35' 56"	1,40149	3,15184	1418,53	η	1417,7	0,83
4	71,14	1,37499	13° 20' 25"	1,36311	3,11346	1298,56	β ₄	1298,74	0,18
5	70,04	1,36823	13° 8' 30"	1,35671	3,10706	1279,56	β ₁	1279,17	0,39
6	68,94	1,36135	12° 56' 3"	1,34992	3,10027	1259,71	β ₃	1260,00	0,29
7	67,84	1,35437	12° 44' 33"	1,34355	3,09890	1241,37	β ₂	1241,91	0,54
8	59,54	1,29769	11° 13' 32"	1,28930	3,08965	1095,60	γ ₁	1095,53	0,07
9	57,84	1,28511	10° 54' 46"	1,27719	3,02754	1065,46	γ ₂	1065,84	0,38
10	57,54	1,28285	10° 51' 27"	1,27501	3,02536	1060,12	γ ₃	1059,65	0,47
11	49,54	1,21784	9° 22' 37"	1,21200	2,96235	916,9	Кант Бг	—	—
12	25,94	1,93665	4° 56' 31"	1,93521	2,68556	484,8	Кант Аг	—	—

Данные расчета, представленные в верхней строке таблицы 3, и заключаются в следующем: зная длину волны исходной линии и применяя формулу Бракка $\lambda = 2d \sin \varphi$, где d для $\text{NaCl} = 2814 \text{ XE}$, по $\sin \varphi$ отыскиваем угол φ , беря затем соответствующий ему tg и умножив его на 300 мм , где 300 мм — расстояние от ножа до фотопластинки (радиус), получаем вычисленное расстояние от α_2 до первичного луча. В нашем случае это расстояние оказалось равным $82,04$ вместо непосредственно промеренного $82,7$ (табл. 2). Во второй колонке таблицы 3 представлены, найденные промером на компараторе. расстояния от первичного луча до искоемых линий, исправленные на соответствующую поправку: $82,04 \text{ мм} - 82,7 \text{ мм} = -0,66 \text{ мм}$. Вычисленные таким образом расстояния есть ничто иное как $\text{tg} \varphi \cdot 300 \text{ мм}$. Определив отсюда $\text{tg} \varphi$ находим значение угла φ для каждой линии, беря затем соответствующий ему \sin и применяя формулу Бракка $n\lambda = 2d \sin \varphi$ получаем значение длины волны промеряемой линии. Полученные данные показывают большую точность этого способа, уже при точности промеров расстояний между отдельными линиями до $0,1 \text{ мм}$. Вычислением расстояния от первичного луча до линии с известной длиной волны λ , совершенно устраняются ошибки вызванные скошенной установкой кристалла, в чем можно убедиться из последних двух колонн таблицы 1, в которой приводим данные расчета одной и той же спектрограммы со скошенным кристаллом, по первому и третьему способу. Зная поправку на расстояние, от первичного луча до линии с известной длиной волны, легко можно вычислить угол скошенности установки кристалла, т. е. угол между отражающими плоскостями кристалла по отношению к первичному лучу. Вычисляя этот угол для описанного выше случая, имеем: поправка $0,66 \text{ мм} = 300 \text{ tg} \varphi$, откуда $\varphi = 0^\circ 7' 17''$.

В таблице 4 приводим данные расчета спектра W антикатода L серии второго порядка, снятого без первичного луча и при неизвестном расстоянии пластинки до ножа.

При вычислении длин волн спектральных линий по третьему способу необходимо знание расстояния фотопластинки до ножа, связанного с выражением расстояния искомой линии до первичного луча определенной зависимостью. Ниже приводим способ вычисления этого расстояния для данного случая. В качестве исходных были взяты две линии спектра W антикатода L серии второго порядка: α_1 и γ_1 с длинами волн по Siegbahn'у: $\alpha_1 = 1473,48$ и $\gamma_1 = 1095,53 \text{ XE}$. Расстояние между этими линиями на фотопластинке $= 41,6 \text{ мм}$. Принимая расстояние от первичного луча до γ_1 за X составляем два уравнения: $x + y \text{ tg} \varphi$ и $x + 41,6 = y \text{ tg} \varphi_1$ где $x + 41,6$ есть расстояние от первичного луча до α_1 , а y — расстояние от ножа до фотопластинки (рис. 6), где S — падающий луч, K — кристалл, N — нож и P — фотопластинка. Значения $\text{tg} \varphi$ для γ_1 и $\text{tg} \varphi_1$ для α_1 были найдены по способу, описанному раньше и равны, в нашем случае соответственно: $\text{tg} \varphi =$

Спектрограф Сеemann'а. Кристалл NaCl

Таблица 4

Линии	Расстоян. от з. в. м.м. (промер)	Вычлен. расстоян. от первичного луча в м.м.	lg lg ²	τ	lg Sin τ	lgd Sin τ	λ в X. E. вычисление	Название линий	λ в X. E. по Siegbahn'у	λ в X. E. в X. E.
1	0	134,57	1,79310	31°05'27"	1,72227	3,17159	Исходная	α_2	1484,52	—
2	1,4	133,17	1,78854	31°34'18,6"	1,71897	3,16829		α_1	1473,48	0,18
3	8,2	126,37	1,76678	30°14'56"	1,70223	3,15155		γ	1417,7	0,12
4	21,8	112,77	1,71633	27°29'31"	1,66428	3,11360		β_4	1298,74	0,23
5	23,1	111,47	1,71130	27°13'17"	1,66032	3,10964		β_6	1287,1	0,08
6	24,0	110,57	1,70778	27°2'0"	1,65754	3,10686		β_1	1279,17	0,20
7	26,1	108,47	1,69945	26°35'25"	1,65089	3,10021		β_3	1260,00	0,47
8	27,2	107,37	1,69502	26°21'20"	1,64735	3,09667		α_2 Hg ¹	1249,7	0,39
9	28,0	106,57	1,69178	26°11'12"	1,64473	3,09405		β_2	1241,91	0,11
10	28,4	106,17	1,69014	26°6'8"	1,64343	3,09275		α_1 Hg ¹	1238,5	0,40
11	31,1	103,47	1,67895	25°31'24"	1,63435	3,08367		β_5	1212,50	0,03
12	32,2	102,37	1,67431	25°17'9"	1,63056	3,07988		β_9	1202,10	0,16
13	39,6	94,97	1,64173	23°39'57"	1,60358	3,05290		γ_5	1129,20	0,34
14	43,0	91,57	1,62589	22°54'23"	1,59020	3,04952		γ_1	1095,53	0,26
15	46,65	88,07	1,60897	22°47'3"	1,57573	3,02510		γ_3	1059,65	0,16
16	47,8	86,77	1,60251	21°49'18"	1,57021	3,01953		β_1 Hg ¹	1045,80	0,20

¹ Наличие в спектре линий Hg указывает на недостаточно интенсивное вымораживание паров ртути, производившейся твердой углекислотой.

² См. примеч. к 11 колонке табл. 1.

$= 0,42267$ и $\text{tg } \varphi_1 = 0,61462$, вычитая первое уравнение из второго и подставив значение tg -ов, получаем: $41,6 \text{ мм} = y 0,19195$, откуда $y = 216,7 \text{ мм}$.

Что касается дальнейшего расчета длин волн спектральных линий, приведенных в таблице 4, то он аналогичен расчету спектрограммы, приведенному в таблице 3. Полученные данные, представленные в колонне 8, показывают, что ошибки при вычислении по этому способу длин волн отдельных линий не превышают $0,5 \text{ ХЕ}$ при точности промера расстояния между линиями в $0,1 \text{ мм}$.

Таким образом третий метод является весьма точным способом расчета спектрограмм, удовлетворяющий не только всем случаям с'юмок, но и позволяющий предварительно производить следующие расчеты:

- 1) вычислять угол поворота спектрографа при работе в определенной области длин волн;
- 2) определять для данного кристалла рабочую часть пластинки при известном расстоянии ее от ножа, что является чрезвычайно ценным, особенно при работе со спектрами поглощения, где можно ограничиться очень короткой спектрограммой;
- 3) вычислять дисперсию для определенного участка спектра при различных кристаллах и разных расстояниях фотопластинки до ножа;
- 4) вычислять по снятому спектру расстояние фотопластинки до ножа с целью проверки спектрографа;
- 5) строить дисперсионную кривую для определенной области длин волн.

В качестве примера приводим данные расчета для с'юмки канта поглощения иода L серии представленные в таблице 5.

Спектрограф Сеетманн'а. Кристалл NaCl . Расстояние нож — фотопластинка = $216,7 \text{ мм}$

Таблица 5

Канты иода	λ в Х. Е. по Siegbahn'y	$\lg 2d \sin \varphi$	$\lg \sin \varphi$	φ	$\lg \text{tg } \varphi$	Вычисл. рас. от перв. луча в мм	Дисперсия в Х. Е. на $0,1 \text{ мм}$
L_1	2712,4	3,43335	1,68300	$28^\circ 48' 19''$	1,74027	119,16	1,80
L_2	2548,3	3,40625	1,65590	$26^\circ 55' 24''$	1,70573	110,05	1,89
L_3	2381,9	3,37692	1,62657	$25^\circ 2' 18''$	1,66943	101,22	

В колонне 5 представлены вычисленные углы φ соответственно для каждого канта иода, а в колонне 7 — расстояния от них до первичного луча при данном расстоянии фотопластинки до ножа = 216,7 мм. (Подробный ход расчета приведен в таблице 3). В последней колонне таблицы 5 представлена дисперсия в Х. Е. на 0,1 мм для данной области спектра, вычисленная из отношения разницы длин волн двух соседних кантов, к соответствующей разнице расстояний этих кантов до первичного луча.

Данные таблицы показывают, что с'емка может быть произведена при начальном повороте спектрографа на 25°, рабочая область спектрографа лежит в пределах 25—29 градусов, рабочая часть пластинки начинается от 100 мм и кончается 120 мм от первичного луча, и, наконец, средняя дисперсия для данной области спектра составляет около 2 Х.Е. на 0,1 мм.

Что касается способа построения дисперсионной кривой, то в таблице 6 мы приводим данные для построения одной из таких кривых, полученной при работе по изучению канта поглощения иода L серии.

Спектрограф Seemann'a. Кристалл NaCl. Расстояние нож — фотопластинка = 216,6 мм

Таблица 6

Расстояние от первичного луча в мм	$\lg \operatorname{tg} \varphi$	φ	$\lg \operatorname{Sin} \varphi$	$\lg d \operatorname{Sin} \varphi$	λ в Х. Е. вычисленные
132,00	1,78491	31° 21' 31"	1,71633	3,16565	1464,31
130,00	1,77828	30° 58' 16,5"	1,71148	3,16080	1448,10
128,00	1,77155	30° 34' 52"	1,70651	3,15583	1431,63
126,00	1,76471	30° 11' 14,5"	1,70142	3,15074	1414,93
124,00	1,75776	29° 47' 25"	1,69620	3,14552	1398,03
122,00	1,75070	29° 23' 25"	1,69087	3,14019	1381,00
120,00	1,74352	28° 59' 14"	1,68539	3,13471	1363,68
118,00	1,73622	28° 34' 50"	1,67978	3,12910	1346,16
116,00	1,72880	28° 10' 16"	1,67404	3,12336	1328,50
114,00	1,72124	27° 45' 29"	1,66815	3,11747	1310,60
112,00	1,71356	27° 20' 33"	1,66210	3,11142	1292,47
110,00	1,70573	26° 55' 21"	1,65589	3,10520	1274,12
108,00	1,69776	26° 30' 4"	1,64955	3,09887	1255,66
106,00	1,68965	26° 4' 36"	1,64303	3,09235	1236,94
104,00	1,68137	25° 38' 28"	1,63622	3,08554	1217,69
102,00	1,67294	25° 12' 58"	1,62944	3,07876	1198,83
100,00	1,66434	24° 46' 54,5"	1,62239	3,07171	1179,54

В последней колонне этой таблицы представлены длины волн λ , вычисленные для соответствующих расстояний от первичного луча в пределах от 100 мм до 132 мм при расстоянии фотопластины до ножа в 216,6 мм. Нанося полученные длины волн на ось абсцисс, а соответствующие расстояния до них от первичного луча на ось ординат, получаем дисперсионную кривую, по которой легко находятся длины волн неизвестных линий в указанной области спектрограммы, промеряя расстояния от линии с известной длиной волны до искомой.

В 4 колонне таблицы 7 приводим данные длин волн спектра W антикатада L серии второго порядка, найденные графическим путем из вышеописанной кривой.

Спектрограф Seemann'a. Кристалл NaCl. Расстояние нож — фотопластина = 216,6 мм.

Таблица 7.

№ № линий	Расстояния от β , в мм (промер)	Вычислен- ные расстоя- ния до пер- вич. луча в мм	λ в X. E. найденные по кривой	Название линий	λ в X. E. по Singbahn'y	Δ в X. E.
1	+ 12,0	126,36	1417,5	γ	1417,7	0,20
2	+ 2,2	112,76	1299,0	β_4	1298,74	0,26
3	+ 0,9	111,46	1287,5	β_6	1287,1	0,40
4	0,0	110,56	исходная	β_{10}	1279,17	—
5	— 2,1	108,46	1259,8	β_3	1260,00	0,20
6	— 4,0	106,56	1242,0	β_2	1241,91	0,09
7	— 7,1	103,46	1212,5	β_5	1212,5	0,00
8	— 8,2	102,36	1202,0	β_8	1202,0	0,00

Полученные данные говорят о надежности определения спектральных линий с помощью дисперсионной кривой.

За ценные указания при выполнении этой работы приношу самую искреннюю благодарность заведующему лабораторией профессору Г. Е. Мухому.

Надійшло до Редакції
26-II 1932 р.

РЕАКТИВ НА ВИЗНАЧЕННЯ КИСНЮ

В. І. Панасюк

Через брак на ринку пірогальолу протягом останнього року дуже часто змушені були заводські лябораторії спиняти контроль теплового господарства на більш-менш довгі строки. Надто прикро позначався брак пірогальолу в провінції, на заводах, віддалених від великих міст, бо в містах добути потрібні реактиви легше. У заводських лябораторіях дуже часто порушували питання про заміну пірогальолу на інші реактиви, про регенерацію спрацьованих розчинів пірогальолу і навіть про самостійне готування його. Але й досі про це нічого в нашій періодичній літературі нема.

Ф. Тредвел у своїй „газовій аналізі“ з адсорбників, придатних на визначення кисню, відзначає:

1. Лужний розчин пірогальолу.
2. Фосфор.
3. ХромІІІ-хлорид.
4. Розжарену мідь.
5. Натрій-гіпосульфїт ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

Проте, із зазначених реактивів, крім пірогальолу, в лябораторії Костянтинівської гуті жодного вжити не можна було — або через брак реактивів, або через непридатність їх на контролювання генераторного газу, що в ньому є вуглеводні.

Автор намітив три шляхи дослідів у дільниці відшукування реактиву на визначення кисню. Спосіб регенерувати спрацьовані розчини пірогальолу не є надійна порада в даному разі, бо самий процес регенерації має бути або досить складний, або зовсім неможливий. Спрацьованого розчину пірогальолу по багатьох лябораторіях не зберігали, та й регенерація має певні межі. Через те процесу регенерації автор не досліджував, а вишукував на заміну інші реактиви. Тут можливі два способи:

1 спосіб заміни на органічні відновники та 2 спосіб заміни на мінеральні відновники.

На перший спосіб потрібні органічні відновники, що виробництво їх у нас не впоряджене, — отже, потрібні дефіцитні та дорогі речовини.

Другий спосіб — спосіб заміни на мінеральні відновники — є спосіб обмежений і бідний на можливості, але все ж, кінець-кінцем, ним можна знайти речовини більш-менш дешеві й приступні

В своєму досліді, вважаючи на велику негайність розв'язання питання про заміну пірогальолу, автор спинив увагу тільки на

солях двовалентного заліза, зваживши їхню здатність легко оксидуватися та дешевину. За вихідний матеріал на дослід взято залізоII-сульфат—технічний залізний кукервас.

В апараті ОРСа випробувано розчин залізного купервасу, закисненого сульфатовою кислотою, на абсорбцію кисню з повітря. Об'єм повітря не змінився. Такі саме результати дав невтральний (в осаді) розчин FeSO_4 .

За аналогією з хромиII-хлоридом випробувано FeCl_2 , що теж дав негативні результати.

Вважаючи на здатність $\text{Fe}(\text{OH})_2$ легко оксидуватися, в розчині FeSO_4 осаджено ідким натрієм залізоII-гідроксид і цю мішанину з осадом випробувано в апараті ОРСа. Осад оксидувався, але абсорбція O_2 діялася повільно. Осад забивав капіляри вбирної посудини, якщо вживали концентрованого розчину FeSO_4 .

Щоб пришвидшити вбирання кисню, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ осаджували далі NH_4OH (10%, розчином). Тоді випадав білий осад $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що швидко змінював своє забарвлення спочатку на зеленясте, потім майже на чорне і, нарешті, на буре. Цю зміну забарвлення пояснюємо перетворенням залізоII-гідроксиду на залізоIII-гідроксид і, нарешті, на залізоIII-гідроксид. В цьому разі абсорбція O_2 діється швидко, але, коли цей реактив випробовували в апараті ОРСа, то часто забивались капіляри вбирної посудини, а від цього псувалася аналіза. Спроба вжити амоній-сульфату, як речовини, що затримує випадання осаду, бажаних результатів не дала, осад ступнево звурджувався в грудочки, і процес оксидування затримувався.

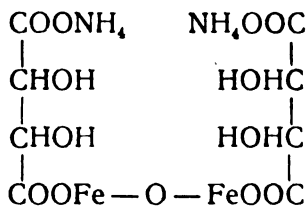
Перевіривши здатність $\text{Fe}(\text{OH})_2$ оксидуватися та придатність його на абсорбування кисню, розпочато другу частину роботи, а саме: перетворення осаду $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на форму, що в ній його зручно вживати в апараті ОРСа. Для цього треба було перетворити $\text{Fe}(\text{OH})_2$ на дисперсну форму або на форму соли, що легко оксидується. Але утворення реактива із збільшеною в'язкістю на вжиток його в апараті ОРСа не бажане. Через те готування колоїдного розчину $\text{Fe}(\text{OH})_2$ облишено.

Щоб добути сіль $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що легко оксидується, використано властивість органічних гідроксисполук давати з залізом сполуки, легко розчинні в воді. За гідроксисполуку взято тартратову кислоту.

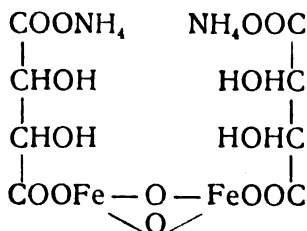
До розчину FeSO_4 приливали розчину тартратової кислоти, а потім амоніяку. Спочатку випадав осад, як видно, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що з домішкою надвишки амоніяку розчинявся, і утворювався розчин темнозеленого кольору. Коли цей розчин випробовували в апараті ОРСа, то кисень убирано далеко повільніше, ніж у розчин пірогальюлю. Щоб пришвидшити реакцію оксидації, виготовлено концентрованіший розчин реактиву, і капілярні трубки вбирної посудини замінено на куски дротини з червоної міді—каталізатор іржавлення.

Коли аналізовано повітря, то вбирання кисню скінчилося за 7—8 хвилин. Під час аналізу генераторного газу абсорбції інших газів, крім кисню, в описаному реактиві не спостережено. Теоретична частина цього процесу виготовлення реактиву для автора не зовсім іще ясна, бо в літературі, що нею розпоряджує автор, це питання зовсім не освітлене.

Можливо, що під час виготовлення реактиву утворюється



що оксидуючись перетворюється на:



теж розчинну сіль, але вже не темнозеленого кольору, а жовто-бурого. Можливість цієї реакції автор перевіряв, обчислюючи за формулою потрібні пайки тартратової кислоти, залізного купервасу та амоніяку. Коли додавано на реакцію обчислені пайки реактиву, то утворювався потрібний розчин.

Далі доброно рецептуру на виготовлення реактиву, і реактив перевірено в аналізі генераторного газу. Аналізи зроблено на CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , H_2 і скінчено з цим реактивом за 22—26 хвилин (віднято час на брання газової проби), а це не тільки не більше за час, потрібний на аналізі генераторного газу з ужитком пірогальолу, — навпаки, аналіза йде далеко швидше.

Рецепт на виготовлення реактиву такий: 35,4 г залізного купервасу розчиняють на холоді у 120 см^3 дистильованої води, фільтрують, до фільтрату приливають концентрованого розчину з 10 г тартратової кислоти та 45 см^3 25% амоніяку. Тоді утворюється розчин темнозеленого кольору, вільний від осаду. Тепер автор робить дальші розвідки в цій галузі, бо цей реактив, безперечно, не є довершення взятого завдання, а тільки перший висновок в справі заміни дефіцитного пірогальолу.

Надійшло до редакції
28/III 1932 р.

РЕАКТИВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

В. И. Панасюк

Реферат

Для замены пирогалловой кислоты в аппарате Орса были испытаны растворы FeSO_4 (подкисленный серной кислотой и нейтральный) и FeCl_2 , которые дали отрицательные результаты.

Учитывая легкую окисляемость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в растворе FeSO_4 едким натром был осажден гидрат закиси железа. Окисление осадка происходило, но абсорбция O_2 шла медленно. Для ускорения поглощения кислорода осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_2$ велось также 10% раствором NH_4OH . В этом случае абсорбция O_2 шла быстрее, но капилляры поглотительного сосуда аппарата Орса забивались, что вело к порче анализа.

Для того, чтобы перевести осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в состояние, благоприятное для применения в аппарате Орса, нужно было перевести $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в форму легко окисляющейся соли. Это достигалось применением винной кислоты. К раствору FeSO_4 приливался раствор винной кислоты и затем аммиак. При испытании этого реактива в аппарате Орса поглощение кислорода происходило значительно медленнее, чем при применении раствора пирогаллола. Ускорение реакции окисления достигалось увеличением концентрации раствора и заменой капиллярных трубок поглотительного сосуда кусками проволоки из красной меди. При анализе воздуха поглощение кислорода было закончено в течение 7—8 минут. При анализе генераторного газа абсорбции описанным реактивом других составных частей газа, кроме кислорода, не наблюдалось.

Рецепт приготовления реактива следующий: 35,4 г железного купороса растворяют на холоду в 120 см³ дистиллированной воды, фильтруют; к фильтрату прибавляют раствор, содержащий 10 г винной кислоты и 45 см³ 25% аммиака.

При этом получается раствор темно-зеленого цвета, свободный от осадка. В настоящее время производятся дальнейшие изыскания в этой области, т. к. этот реактив безусловно не является завершением намеченного задания и есть лишь первый вывод в деле замены дефицитной пирогалловой кислоты.

ПРО ВИБУХИ ПІД ЧАС РОБОТИ З ЕТЕРОВИМИ ВИТЯГАМИ

Н. Красовський

(Лябораторія аналітичної хемії фармацевтичного інституту, Харків).

Етиловий етер у хемічних лябораторіях є один з найчастіше вживаних розчинників. Користаючи з нього в багатьох випадках повсякденної лябораторної роботи, ми так звикаємо до нього, що майже забуваємо або не надаємо ваги відомій особливості цієї речовини — давати в деяких випадках під час переганяння остачу з вибуховими властивостями. Минулого 1931 року у мене стався вибух за таких обставин: в апараті *Сокслета* я витягав тільки що перегнаним етером сухий порошок — продукт розщеплення альоїн-глікозиду пайкою 5 г. Етеру витрачено до 500 см³.

Що речовина погано розчиняється, а крім того, я був особисто переобтяжений, то робота йшла ривцем, і витягання затяглося до 3—4 тижнів. Переганяння роблено в колбі на металевій платівці з електричним нагріванням. Переганяння діялося цілком спокійно, але коли я підійшов до апарату, щоб зняти колбу, де лишилося близько 3—4 см³ остачі, стався дуже сильний вибух. Від колби *Сокслетового* апарата, що стояла збоку, лишився тільки дуже дрібний порошок, розсіяний по всій лябораторії; руки були дуже поранені від склинок і попечені, волосся на голові, вуси та борода злегка обшмалилися; очі, захищені великими окулярами, не були ушкоджені. Сила вибуху була така велика, що гук чути було по всьому чотириповерховому будину.

Коли я, зацікавившись виясненням причини вибуху та несузмірністю між масою речовини й силою вибуху, звернувся до літературних джерел, то знайшов там цілу низку випадків, подібних до мого. Починаючи з 60-х років минулого сторіччя і до останніх днів ці випадки повторюються. Всі вони діються за подібних обставин з усякими етеровими витягами (з чистим етером таких випадків було менше). Коли етеровий витяг, щоб відділити етер, дистилювали, то вже наприкінці переганяння остача вибухала. Більшість випадків сталася під час переганяння не на водяному огрівнику, де температура не збільшувалася над температуру кипіння води, а на металевій платівці з електричним нагріванням, коли остача витягу могла нагрітися над 100°. Були, проте, випадки, коли вибухи сталися навіть із помішуванням.

Такі вибухи, як їх описують в літературі, відзначаються звичайно величезною силою. Наприклад, остача, добута із 60 см³ етерового витягу макухи кокосових горіхів, під час випаровування в платиновій мисочці вибухла з такою силою, що платинова мисочка сплющилася, врзалася в нерівності залізної плитки, де стояла, і ці нерівності на ній відбилися¹.

P. Cleve² добув, переганяючи 250 см³ звичайного етеру, 0,7 г густої остачі, що вибухала навіть, коли її помішувано склянню паличкою, і силою вибуху пробито шибку у вікні. W. Kleemann³ описує випадок вибуху, що стався під час висушування в сушарні остачі етерового витягу шерсти, коли платинову мисочку продірковано.

G. Kassner⁴, висушуючи остачу етерового витягу борошна та висівок на водяному ogrівнику, мав випадок вибуху, що його силою пробито залізний водяний ogrівник.

Під час фракціонованого переганяння 3 г остачі, добутої із 500 г етеру, коли вже половину його перегнано, стався вибух, що через нього асистент E. Friske лишився без ока, а інші ушкоджені були менше⁵.

Описано й інші випадки вибухів з етером, але більша частина їх лишається, мабуть, неописана. Останнього часу на вибухи з етером знову звернули увагу, і в Zeitschr. angew. Chem. за час з 1928 до 31 року описано 4 такі випадки⁶.

Продажні сорти етилового етеру рідко коли бувають без домішок. Звичайно в ньому бувають продукти, що утворюються під час його добування і не цілком відділені через очищення, а також речовини, що з'являються в ньому під час довгого й неправильного зберігання. Найчистіші зразки етилового етеру під час зберігання від діяння світла, тепла та повітря змінюються: повітря, невеликою пайкою розчинене в етері, починає ступнево оксидувати етер, цебо діється те, що зветь автооксидація етеру—Schönbein, E. Schär, S. Kupperts, C. Warden, E. Wegner, Clover та інші. Як результат такого процесу, утворюється ціла низка продуктів, зокрема водень-пероксид, вініловий спирт, ацетальдегід, етил-пероксид та діоксиетил-пероксид і інші сполуки.

Роботами багатьох дослідників (Kassner, Th. Polleck та Thümmel, Bauer та Villiger, Clover, Wieland та Wingler) намічається така картина автооксидації етилового етеру.

Спочатку від діяння абсорбованого повітряного кисню частково оксидується диетиловий етер (діється дегідрування, як

¹ E. Schär. Auh. d. Phm. (1887) 623.

² Chem. News. 63 101; Chem. Zentrbl. (1891) 574.

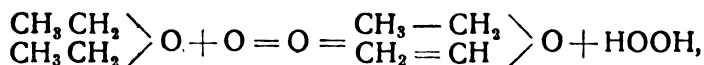
³ Chem. Ztg. 26 395.

⁴ Arch. d. Ph. 250 (1912) 436.

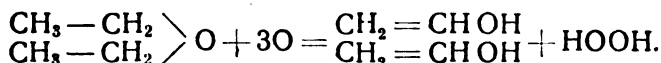
⁵ J. König. Landwirtsch. Fersuchst. 37 (1881) 1 за Ch. Ztbl. (1890) 230.

⁶ Hassenbach. Zts. ang. Ch. 41.682; H. Demus. Zts. ang. Ch. 41. (1928) 426; Dr Nafte. Ztschr. ang. Ch. 44. (1930) 979; K. W. Hetzel Ztschr. ang. Ch. 45. (1931) 388.

каже Wieland). Як результат цього, з'являється *вінілетиловий етер* та *водень-пероксид* (L. Kassner, Wieland та Windler)

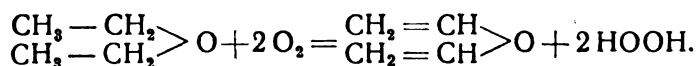


а, може, разом із тим правильна буде й указівка Т. Pollecka та Thümmell'я, що, перепускаючи повітря через етер, виявили в ньому вміст *вінілового спирту* та *водень-пероксидату*.

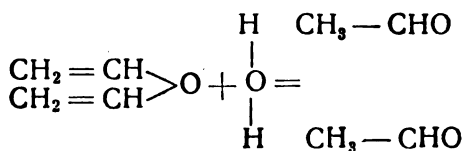


Вони лишали чистий етиловий етер на соняшному світлі і через три тижні виявили в ньому вініловий спирт та водень-пероксид. Цей процес діється далеко швидше, коли етер часто збовтувати. Через це вініловий спирт вважають за сталий супутник етилового етеру (Polleck та Thümmell J. König, J. Kassner та інші).

Отже, в етері утворюються дуже добрі обставини на дальше самооксидування. Від озону друга частка етеру оксидується на етил-пероксид (Polleck та Thümmell). На думку Н. Wieland'а та А. Wingler'а, що докладно вивчали питання про самооксидування етеру під час його дегідрування, реакція не спиняється на утворенні вінілетилового етеру, як сказано раніш, а діється далі з утворенням дивінілового етеру:



Дивініловий етер—сполука нетривка, і від води розкладається. На нього діє навіть повітряна волога, і при тому з'являється якась пайка *ацетальдегіду* (Н. Wieland та А. Wingler).



З'явлення в етері ацетальдегіду дуже багато важить у дальших перетвореннях незміненої частини етеру. Спробами Wieland'а та Wingler'а й А. Rhièche⁶ виявлено, що чистий етер, мало змінюючись під час зберігання, від додання до нього ацетальдегіду швидко починає оксидуватися на органічні пероксиди (уперше виявив А. М. Clover). Ще й надто, коли утворені пероксиди

¹ I. Kassner. A. H. d. Ph. 250 (1012) 436.

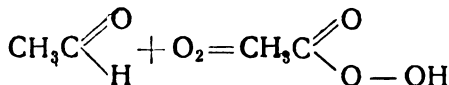
² Н. Wieland та А. Wingler. Ber. 54. 2353.

³ Polleck та К. Thümmell. And. Ph. (1889) 961.

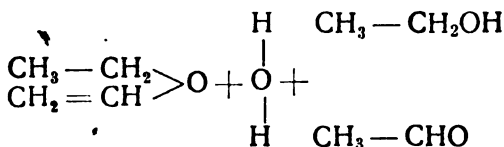
⁴ I. König (цит. за Zentblt) (1890) II. 230.

⁶ А. Rhièche. Z. f. ang. Ch. (1931) 45, 896.

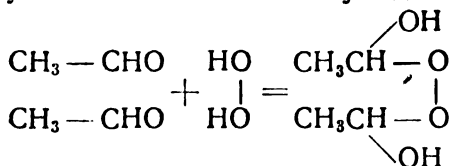
відділити, то все ж саме оксидування починає діятися знову (Брандт). Альдегіди надають тут значення переносника кисню. З домішкою водню, озону та повітря він прилучає до себе молекулу кисню:



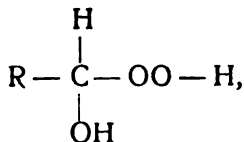
і складається на речовину з властивостями пероксиду, що передає свій активний кисень етерові, перетворюючи його на етилпероксид та інші подібні сполуки. Ацетальдегід може утворюватися також, як описують Н. Wieland та Wiegler, через прилучення частки води до вінілетилового етеру:



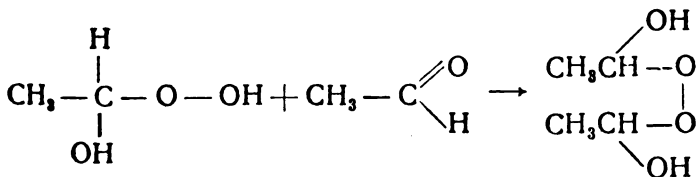
Вивчаючи дію водень-пероксиду на різні альдегіди, Wieland та Wiegler добули поміж інших сполук діоксидетил-пероксид



Він, як виявилось, ідентичний з пероксидом, що його добув А. Clover та ці самі автори з решток від переганяння етилового етеру, а N. A. Milas від самооксидування етеру з домішкою каталізаторів або без них. Вони добули й первісний продукт оксиетил-гідропероксид

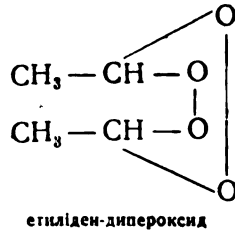
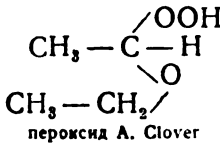


що потім з альдегідом може дати оксиетил пероксид.

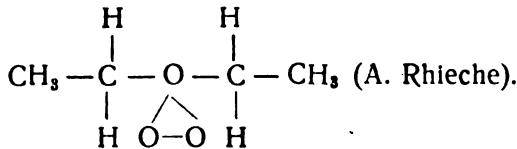


Ztblt. (1928) T. 1203.

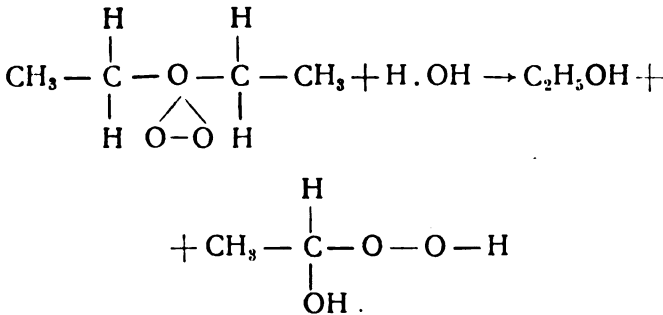
Від самоокисдування етеру утворюється ще ціла низка інших органічних пероксидатів з різною будовою та з різними властивостями:



Крім цього, від діяння озону утворюються продукти, що нагадують озоніди, як от:



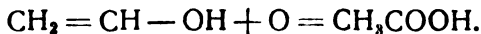
Ці продукти, прилучаючи потім частку води, перетворюються також на оксиетил-гідропероксидат:



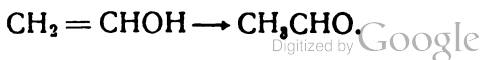
Питання про порядок утворення цих сполук та перетворення їх одна на одну тим часом лишається нерозв'язане.

Поряд із відзначеними продуктами в етиловому етері знаходимо також і інші — ацетатову кислоту, етиловий спирт.

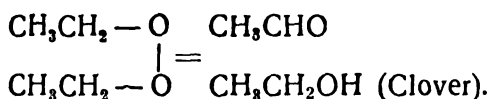
Ацетатова кислота може утворитися з вінілового спирту під час оксидування (Polleck).



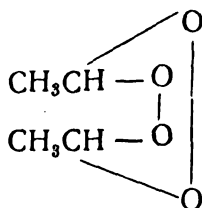
Вініловий спирт, ізомеризуючись, дає ацетальдегід (Seiler):



Етиловий спирт може з'явитися, як продукт розщеплення пероксиду:



Вибухові властивості остачі після переганяння етеру багато дослідників пояснюють умістом у ньому відзначених тут пероксидів. Справедливість такої думки потверджується тим, що багаторіжні з цих пероксидів, добути синтетичним способом, теж вибухають (Bayer та Villiger Ber. 33 1900. 2485; Wieland та Winger Ber. 54. 1923. 2353. A. Rieche та інші). Найдужче вибухає етиліден-дипероксидат:



Крім властивості давати під час переганяння вибухи, забруднений етер відзначається ще однією неприємною особливістю: розчинені в такому етері речовини оксидуються, змінюють склад свій від діяння пероксидів, альдегідів та інших сполук, що є в ньому. Через це ми дуже радимо в усіх випадках роботи з етером уживати тільки очищеного етеру. Чистий етер¹ має не змінювати кольору від збобтування та під час зберігання протягом 6 годин в темнім місці з дрібними грудочками їдкоого калію; він має не забарвлюватися в жовтий колір від збобтування з розчином калій-йодиду (протягом 3-х годин); від додання 1 см³ Неслерового реактиву до 10 см³ етеру щоб не було ні осаду, ні жовтого забарвлення; з реактивом Штамма¹, коли нашарувати 1 см³ етеру на 2 см³ води та додати 1 краплю реактиву, щоб не з'являлося рожевого забарвлення; з реактивом Уорінсона² (6,4 % ванадатової кислоти в 4 см³ H₂SO₄ та 96 см³ води) щоб не з'являлося рожевого забарвлення.

Щоб очистити етер від домішок, його настоюють протягом кількох днів (5 день) на дрібних кусках їдкоого калію або натрію (сухого)³, від часу до часу збобтуючи (на 100 частин етеру беруть 3 частини NaOH), потім промивають водою, сушать над

¹ E. Merck. Prüfung der Chemischen Reag. Госуд. фармакопея 1925.

² Ph. Zentrhal (1927) 230.

Реактив: 1,0 фенольфталеїну кип'ятять із 5,0 цинкового порошка та розчином NaOH до знебарвлення, розводять водою до 50 см³ і фільтрують.

³ Svelz. Apoth. Ztg. В. 63. Цит. Хим.—ф. ж. (1926) № 2, стор. 2.

⁴ Boenigter Arch. Ph. (1885) 532.

кальцій-хлоридом і переганяють. Деякі автори радять збовтувати етер із залізним купервасом, з залізним порошком¹, бензидином² та іншими речовинами, а потім його перегнати.

Збуваючись діяння на етер повітря, захищаючи його від світла, ми можемо на довго зберегти чистий етер від оксидування. Для цього треба зберігати його в темному та холодному приміщенні в посудинах, сповнених шозмога до країв. Під час роботи з етером слід також уникати соняшного світла, надто коли ця робота довга (я гадаю, що до вибуху під час моєї роботи спричинилося якраз те, що витягання проваджено в мене надто довго і в добре освітленій кімнаті; за цей час етер устиг достатньо оксидуватися).

На підставі описаного випадку вибуху з етером та даних із хемічної літератури доходимо таких висновків:

1) Працюючи з етером, треба бути дуже обережним, як через його легку запальність, як і через можливість вибухів остач під час переганяння етерових витягів.

2) Переганяти етер та етерові витяги треба на водяному огрівнику, і остачу, добуту від переганяння етеру, не слід нагрівати над 100°.

3) За найвідповідальніший момент під час переганяння етеру слід уважати час цілковитого відділення з колби етеру. Після цього температура більшає, з'являється біла пара з страшенно прикрим, дратівним запахом, а дальший після цього момент — вибух.

4) Бажано, щоб у підручниках органічної хемії та в порадиниках до практичних робіт у лябораторіях відзначали б не тільки запальність етеру, але й можливість вибухів та якими методами їх можна запобігти.

Надійшло до редакції
16-IV 1932 р.

Редакції відомий і другий випадок вибуху в одній із лябораторій Харкова, що стався цього року під час переганяння етерового витягу на електричній плитці. Колбочка була затиснена в штативі на кілька сантиметрів над плиткою, вкритою аркушиком азбестового паперу, і оточена кружалом із азбестової текстури. Після переганяння етеру стався сильний дробильний вибух. Колбочку роздроблено на дрібні дрздки, що досягали розміром великих піщинок. Кружало з азбестової текстури порвалося, а аркушик азбестового паперу розірвано на дрібні шматочки; дрздки від колби та клаптики паперу були розсипані по всіх столах досить великої кімнати. Працівник на цей час відійшов, і нікого не ушкоджено.

¹ F. H. E. Bicknese Ch. Ztrbl. (1925) II. 1614.

² Patent. Cd. Ztrbl. (1926) I. 2242.

РОЗЧИННІСТЬ Sb_2S_3 ТА SnS_2 В АМОНІЯКУ ТА АМОНІЙ-КАРБОНАТІ.

П. А. Епик.

(Аналітичний відділ Київського н.-д. хеміко-технічного Інституту).

У якісній аналізі один із способів відділяти арсен від стибію та цини угрунтовано на різному ступені розчинності їхніх сульфідів в амоніяку та амоній-карбонаті. Припускають, що в названих реактивах арсенові сульфіді добре розчиняються, а сульфіді стибію та цини або мало розчинні, або зовсім не розчиняються. Щодо арсену, то про це твердження не постає сумніву, а про стибій та цину треба насамперед мати на увазі сульфіді так нижчих, як і вищих ступенів окисації, цебто Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS та SnS_2 . Можна вважати, що стибійV-сульфід дуже розчинний в амоніяку і ледве поміжно в амоній-карбонаті, а цинаII-сульфід у жодному з цих реактивів не розчиняється.

А найменш вияснено ступінь розчинності стибійIII-сульфіді та цинаV-сульфіді в названих розчинниках. Вказівки найвідоміших підручників якісної аналізи теж не досить збігаються в цім питанні. Приміром, *Бетгер*¹ вважає, що ця розчинність „дуже мала і на підставі цього припускає відділення арсену від стибію та цини через амоніак та амоній-карбонат. *Н. А. Меншуткін* зазначає², що амоніак добре розчиняє SnS_2 і зовсім не розчиняє Sb_2S_3 . За *Рюдзіюле* SnS_2 теж розчинний в амоніяку³.

А описуючи розчинність Sb_2S_3 в амоніяку, *Рюдзіюле*⁴ нічого не каже про розчинність в амоніяку Sb_2S_3 . За *Тредвелом*⁵ в амоніяку та в амоній-карбонаті цинаV-сульфід не розчинний (відміна від арсену).

Про числовий бік цієї розчинності за різних обставин і зовсім нема жодних відомостей.

Щоб діяти певности в даному питанні, я з пропозиції та під загальним керівництвом проф. *Н. А. Тананаєва* визначив розчинність Sb_2S_3 та SnS_2 в амоніяку і амоній-карбонаті, що змога додержуючи умов роботи лабораторії якісної аналізи. Цим завданням визначено й методику роботи і ступінь точности добуваних результатів.

¹ Основы качественного анализа (1930) 442.

² Аналитическая химия (1929) 156.

³ Rüdtsüle I (1913) 293.

⁴ Loco citato 206.

⁵ Курс аналитической химии (1931) 264.

Метода роботи

А. У ДОСЛІДІ Sb_2S_3

Гарантований металевий стибій розчиняли в концентрованій сульфатовій кислоті в температурі кипіння і таким способом виготовляли розчин тривалентного стибію. Що стибій у цьому розчині був справді тільки тривалентний — potwierджено через титрування його калій-броматом способом Göri¹. Далі з певної пайки розчину осаджували водень-сульфідом стибійIII-сульфід, а після фільтрування та промивання (обставини лабораторної роботи якісної аналізи) осад розчиняли в амоніяку або амоній-карбонаті. Розчиннику в усіх випадках брали 50 *см*³ (про решту обставин зазначимо далі).

Щоб визначити ступінь вивітрювання амоніяку під час розчиняння стибійIII-сульфіду, визначали концентрацію його після спроби, титруючи хлоридною кислотою (щоб менше заважав сульфід, що випадає під час фільтрування, перед титруванням амоніак розводили разів у 20—30). Розчинений стибійIII-сульфід знову осаджували розведеною сульфатовою кислотою із відміреної пайки розчину (хлоридної кислоти в цьому випадку не вживали, щоб не допуститися можливого розчинення сульфідіду). Тоді визначали вагу осаду Sb_2S_3 , що тут випадав.

На це визначення я пробував застосувати вагові способи спочатку Bussen'a, а потім Henz'a, але в попередніх спробах виявлено зменшені пайки стибію. Річ у тому, що достатніх результатів обома цими способами можна досягти тільки через дуже повільну та марудну роботу, надто способом Henz'a². Що мені малося зробити велике число визначень, то вживаючи останнього з цих способів, я на той самий фільтер у бритвалі *Гуча* накладав кілька осадів. Виявилось, що з однакових пайок спробного розчину визначалися різні пайки сульфідіду, коли накладати кілька осадів на один фільтер; зокрема в попередніх пайках завжди була більша вага осадів, ніж у дальших. Пояснюємо це тим, що способом Henz'a дуже важко доbitися сталої ваги осаду Sb_2S_3 : увесь час, хоч і не багато, але щоразу осад від сушіння втрачає на вазі. В кожному разі за дві години сталої ваги добути не можна. Тимчасом осад уже виходить менший, ніж він мав бути за теоретичним обчисленням. З цього й зрозуміло, що коли накладати кілька осадів на той самий фільтер, то на всіх дальших визначеннях позначається втрата ваги всіх попередніх осадів.

Пересвідчившись, що для даної роботи вагові способи визначати Sb_2S_3 мало придатні, я вжив об'ємної методи Göri, що нею тривалентний стибій оксидують калій-броматом на п'ятивалентний. Роботу робили так: сульфід Sb_2S_3 , осаджений розведеною суль-

¹ Göri, Z. A. *Analyt. Chem* 32 (1893) 415.

² Henz, Z. f. *anorganische Chemie* 37 (1903) 1.

фатовою кислотою із амоніякового або амоній-карбонатого розчину, звільнивши його через декантацію від рідини, розчиняли в концентрованій хлоридній кислоті. Водень-сульфід, що тут утворюється і частково лишається в розчині, трохи ускладняє дальшу роботу; відділити його через кип'ятіння нема змоги, бо частково може вилетіти $SbCl_3$ (це й потверджено на попередніх спробах). Тоді я вдався до оксидування водень-сульфіду бромовою водою (заразом оксидується до SO_3 і розміщена в розчині сірка, що теж трохи заважає в роботі), а потім надвишок брому та оксидований до п'ятивалентного стибій відновлював до Br^- та Sb^{III} цинал-хлоридом. Надвишок цинал-хлориду оксидував сублиматом, а каломель, що тут утворювався, відфільтровував через густий фільтер. Фільтрат нагрівав до $60-80^\circ$ і титрував калій-броматом. На всі ці операції, від розчинення сульфідів аж до фільтрування, потрібно всього 20 хв. часу. Із спроб на перевіряння цього способу виявилось, що ним, крім швидкості в роботі, доходимо й дуже точних результатів.

Б. У ДОСЛІДІ SnS_2

Чисту металеву цину розчиняли в сульфатовій кислоті з домішкою водень-пероксидату. З певної пайки розчину після того, як відділено водень-пероксидат (через кип'ятіння), осаджували водень-сульфідом цинаIV-сульфід, що його (після фільтрування та промивання) розчиняли в амоніяку, або в амоній-карбонаті (розчиннику в усіх випадках брали 50 см^3). Із добутого розчину знову осаджували цинаIV сульфід ацетатною кислотою (хлоридна кислота помітно розчиняє SnS_2) та визначали ваговим способом, перетворюючи через прожарювання SnS_2 на SnO_2 .

Результати спроб

Як доведемо далі, в амоніяку дуже помітно розчиняється Sb_2S_3 і SnS_2 , а в амоній-карбонаті розчиняється тільки SnS_2 , та й то мало. Розчинність змінюється і як до концентрації розчинників і як до температури. Крім того, на швидкості розчинення позначається порівняна пайка твердої фази. Вважаючи на ці обставини і впоряджено спроби.

Розчинність Sb_2S_3 в амоніяку

Щоб визначити зміну цієї розчинності як до концентрації розчиннику, спроби роблено із п'ятихвилинним нагріванням (у склянці на Бунзеновому пальнику). На 1 г газуватого амоніяку (як обчислити з концентрації перед розчиненням) припадало 0,15 г Sb_2S_3 . А із змін у концентрації амоніяку добуто такі результати:

Концентрація амоніаку на %/0/0		Розчинилося Sb_2S_3 на %/0/0 проти всієї пайки твердої фази	Розчинилося Sb_2S_3 на г		
Перед спробою	Після спроби		У 100 cm^3 розчинника	В 1 г газуват. амоніаку	
				Враховано з початкової концентрації	Враховано з кінцевої концентрації
1	0,88	84,6	0,127	0,127	0,144
2	1,7	60,9	0,206	0,104	0,123
5	4,0	57,1	0,420	0,0857	0,107
10	7,4	50,7	0,730	0,0760	0,102
15	9,2	41,1	0,870	0,0617	0,098
25	13,4	37,8	1,280	0,0569	0,101

З цієї таблиці видно, що розчинність в 1 г амоніаку (як обчислити на кінцеву концентрацію) змінюється мало (від 0,14 до 0,10 г), меншаючи, коли більшає концентрація амоніаку. Тимчасом в 1 об'ємі водяного розчину його з тими самими концентраціями розчинність дуже змінюється (від 0,13 до 1,3), більшаючи, коли більшає концентрація (отже, ради економії вигідно розчиняти в розведеному амоніаку).

Розчинність з різною тривалістю нагрівання визначали з 10% міцністю амоніакового розчину (на концентрацію перед спробою) та з 0,15 г Sb_2S_3 на 1 г газуватого амоніаку.

Результати вийшли такі:

Скільки хвилин нагрівали	3	4	5	6	7
Розчинилося Sb_2S_3 г у 100 cm^3 розчиннику .	0,51	0,56	0,60	0,52	0,47

Як видно у кривій розчинності, під час нагрівання виявляється максимум, бо через нагрівання амоніак відділяється з розчину.

Без нагрівання розчиняння діється дуже повільно. Спроби впоряджено з 10% міцністю амоніакового розчину, з 0,15 г твердої фази на 1 г газуватого амоніаку (на початкову концентрацію) та з безупинним помішуванням.

Результати добуто такі:

Тривалість розчиняння на хвилини	10	20	30
Розчинилося г Sb_2S_3 у 100 cm^3 розчиннику	0,18	0,23	0,26

Як видно, розчиняння протягом 30 хв. іще далеко не кінчиться.

Нарешті, виявлено вплив порівняної пайки твердої фази. Зрозуміло, що пайка твердої фази може позначитися тільки на швидкості розчинення, а не на константі розчинності. Як і слід сподіватися, швидкість розчинення пропорційна пайці твердої фази на одиницю розчинника. Спроби роблено в 10% розчині амоніяку з 5-тихвилинним нагріванням.

Результати були такі:

Взяте на пробу число з Sb_2S_3 на 1 г газуватого амоніяку (на початк. концентр)	0,15	0,10	0,05
Розчинилося з Sb_2S_3 на 100 см ³ розчинника	0,73	0,61	0,58

Розчинності Sb_2S_3 в амоній-карбонаті (ні на холоді, ні з нагріванням) я не виявив.

Розчинність SnS_2 в амоніяку

В різних концентраціях амоніяку розчинність SnS_2 визначали з 5-тихвилинним кип'ятінням, беручи 0,162 г твердої фази (SnS_2) на 1 г газуватого амоніяку (як обчислювати на початкову концентрацію).

Результати добуто такі:

Концентрація амоніяку на %/о/о		Розчинилося SnS_2 на %/о/о до всієї пайки твердої фази	Розчинилося з SnS_2		
Перед спробою	Після спроби		У 100 см ³ розчиннику	В 1 г газув. амоніяку	
				На початкову концентрацію	На кінцеву концентр.
1	0,81	80,2	0,13	0,130	0,160
3	2,3	69,1	0,33	0,112	0,144
6	3,8	51,2	0,49	0,083	0,132
12	7,0	45,6	0,85	0,074	0,125
25	12	34,5	1,26	0,056	0,098

З цих даних бачимо, що розчинність SnS_2 у ваговій одиниці газуватого амоніяку теж меншає, коли більшає концентрація розчинника.

Без нагрівання SnS_2 , як і Sb_2S_3 , розчиняється дуже повільно. На пробу взято 10% амоніак із 0,162 г твердої фази на 1 г газуватого амоніяку (на початкову концентрацію).

Результати були такі:

Тривалість розчинення на хвилини	10	20	30
Розчинилося з SnS_2 у 100 см ³ розчину	0,12	0,16	0,17

Вплив порівняної пайки твердої фази визначали в 10% амоніяку із 5-тихвилинним нагріванням.

Результати добуто такі:

Взяте на спробу число г SnS_2 на 1 г газуватого амоніяку (на початкову концентрацію)	0,80	0,40	0,20	0,10
Розчинилося г SnS_2 у 100 см^3 розчиннику	1,64	1,12	0,76	0,58

Виявляється, що тут іще дужче, ніж у випадку з Sb_2S_3 позначається вплив пайки твердої фази.

Розчинність SnS_2 в амоній-карбонаті

Спроби роблено так: в 50 см^3 насиченого розчину амоній-карбонату розчиняли 0,192 г SnS_2 із 5-тихвилинним нагріванням. Розчинилося всього 0,85 г, або 44,3%. У 100 см^3 , отже, розчиняється SnS_2 0,17 г. Без нагрівання з 10-тихвилинним помішуванням виявлено сліди розчинності. Коли насичений розчин амоній-карбонату розводили вдвоє, то підчас нагрівання спостережено невелике розчинення SnS_2 (пайки не визначали), а на холоді розчинення зовсім не помічали. У розчині, розведеному в 4 рази, ні на холоді, ні з нагріванням розчинення не виявлено.

Висновки

1. Тривалентний стибій дуже помітно (до 1,28 г у 100 см^3) розчиняється в амоніяку, надто з нагріванням. А в амоній-карбонаті він практично не розчиняється.

2. ЦинаІV-сульфід добре розчиняється в амоніяку, але погано (хоч і помітно — до 0,17 г у 100 см^3) в амоній-карбонаті.

3. Спосіб відділяти арсен від стибію та цини, уґрунтований на різній розчинності їхніх сульфідів в амоніяку та амоній-карбонаті, не надійний.

Надійшло до редакції
8/V 1932 р.

DIE LÖSLICHKEIT VON ANTIMONTRISULFID UND ZINNSULFID IN AMMONIAK UND AMMONCARBONAT.

von P. A. Epik.

Schlussfolgerung

1. Antimontrisulfid löst sich in beträchtlichen Menge (—1,28 g. in 100 ccm) in Ammoniak, besonders beim Erwärung; in Ammoncarbonatlösung ist es praktisch unlöslich.

2. Stannisulfid ist in Ammoniak gut löslich, aber wenig in Ammoncarbonatlösung, jedoch ist seine Löslichkeit in Ammoncarbonatlösung immerhin zu beachten (0,17 g in 100 ccm).

3. Die Trennungsmethode des Arsens von Antimon und Zinn auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Sulfide in Ammoniak und Ammoncarbonatlösung erscheint mithin nicht angebracht.

РАСТВОРИМОСТЬ Sb_2S_3 и SnS_2 В АММИАКЕ И КАРБОНАТЕ АММОНИЯ

П. А. Эпик

Реферат

Отделение мышьяка от сурьмы и олова в качественном анализе основано на различной степени растворимости их сульфидов в аммиаке и карбонате аммония. Растворимость сульфидов мышьяка в названных реактивах не вызывает сомнений, но что касается малой растворимости сульфидов сурьмы и олова, то тут прежде всего необходимо иметь в виду сульфиды как низших, так и высших степеней окисления, т. е. Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS и SnS_2 .

Наименее же выяснена степень растворимости трехсернистой сурьмы и двусернистого олова в названных растворителях.

Указанная работа имеет целью внести ясность в этот вопрос и количественно определить растворимость Sb_2S_3 и SnS_2 как в аммиаке, так и в карбонате аммония.

В работе приведены результаты опытов по растворению Sb_2S_3 и SnS_2 в аммиаке в зависимости от концентрации растворителя, продолжительности нагревания и относительного количества твердой фазы.

Результаты опытов: в аммиаке весьма чувствительно растворяется как Sb_2S_3 , так и SnS_2 , а в карбонате аммония растворяется лишь SnS_2 , да и то в незначительной мере; растворимость зависит, как от концентрации растворителей, так и от температуры; на скорость растворения влияет относительное количество твердой фазы.

Выводы

1. Трехвалентная сурьма весьма значительно (до 1,28 г в 100 $см^3$) растворяется в аммиаке, особенно при нагревании. В карбонате же аммония она практически не растворяется.

2. Двусернистое олово хорошо растворимо в аммиаке, но плохо (хотя и чувствительно, до 0,17 г в 100 $см^3$) в карбонате аммония.

3. Способ отделения мышьяка от сурьмы и олова, основанный на различной степени растворимости их сульфидов в аммиаке и карбонате аммония, не является надежным.

INHALTSVERZEICHNIS

Band VII, Heft 2.

Wissenschaftlicher Teil.

	Seite
M. A. Rakusin — Über die ausnehmende Neigung des Natriumions zur Hydratebildung und ihre Bedeutung für die Bindungstheorie des Krystallisationswassers	65
A. Malkow — Fragen über den Einfluss des Eisens auf Alkoholgärung bei Luftzutritt	75
N. D. Borissow — Berechnungsmethode von Röntgenspektrogrammen	84
W. I. Panassjuk — Reaktiv zur Sauerstoffbestimmung	97
N. Krassowsky — Über Explosionen während der Arbeit mit Ätherextraktionen	98
P. A. Epik — Löslichkeit von Sb_2S_3 und SnS_2 im Ammoniak und Ammoniumcarbonat	105

Wissenschaftlich-technischer Teil

A. M. Popow — Hydrierung des Naphthalins	41
W. G. Gulnow — Neuer Nitrofarbstoff aus 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfosäure und Dinitrochlorbenzol	57
W. G. Gulnow — Nitrofarbstoff aus Aminosalicylsäure	59
W. G. Gulnow — Nitrofarbstoffe aus Sulfosäuren des Betanaphthylamins und Dinitrochlorbenzols	61
W. G. Gulnow — Über Gewinnung von 1-Naphtylamin-2,4-Disulfosäure	64
W. G. Gulnow — Schwarzer Azofarbstoff aus 1-Naphtylamin-2,4-disulfosäure	68
W. G. Gulnow — Nitrofarbstoffe aus Sulfosäuren des Alphanaphthylamins und Dinitrochlorbenzols	71
W. G. Gulnow — Über Gewinnung des kristallinischen violetten Farbstoffes mittels direkter Einwirkung des Chlorpikrins auf Dimethylanilin	75
A. I. Kiprianow und M. M. Daschewsky — Ausnutzung von Benzolpolychloriden in der Farbstoffsynthese. III. Π -chlorphenol aus Π -dichlorbenzol	79
A. I. Kiprianow, G. I. Kiprianow und M. M. Daschewsky — Ausnutzung von Benzolpolychloriden in der Farbstoffsynthese. IV. Π -aminophenol aus Π -chlorphenol	87
A. I. Kiprianow und E. D. Sitsch — Ausnutzung von Benzolpolychloriden in der Farbstoffsynthese. V. Pyrokatechin aus Polychloriden des Benzols	94
W. G. Gulnow — Schwarzer Monoazofarbstoff für Walle	101
P. P. Budnikow und W. W. Belowodsky — Über die Verwendung von ukrainischen Trifeln in der Zement und feuerfesten Industrie	103

Передплата на рік 5 крб.

Ціна окрем. прим. 2 крб.



**ВИДАННЯ КОМПІТЕТУ ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА
ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР**

**АДРЕСА РЕДАКЦІЇ: ХАРКІВ, ДЕРЖПРОМ, 7 ПІД'ЇЗД. КОМПІТЕТ ХЕМІЗАЦІЇ
НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР**

1

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Н. А. Валяшко, К. А. Красуський, Б. І. Орлов,
П. І. Петренко-Кригаченко, Л. В. Писаржевський,
В. А. Плотників, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів

Том VII
КНИГА 3

ОБТРУ В ВИДАВНИЦТВО „КОКС І ХЕМІЯ“
ХАРКІВ 1932

Бібліографічний опис цього видання вміщено в „Літописі Укр. Друку“, „Картковому репертуарі“ та інших показниках Української Книжкової Палати

ЗМІСТ

Том VII, книга 3.

Наукова частина

	Стор.
I. С. Телетов і С. П. Фараш'ян з участю Ф. В. Найман — Добування суперфосфатів з сумішей високовідсоткових подільських фосфоритів і хибінських апатитових концентратів з українськими низковідсотковими фосфоритами	113
II. С. Телетов и С. П. Фараш'ян при участии Ф. В. Найман — Получение суперфосфата из смесей высокопроцентных подольских фосфоритов и хибинских апатитовых концентратов с украинскими низкопроцентными фосфоритами (выводы)	134
С. П. Фараш'ян та Р. М. Цекиновська — Лабораторні досліди добування суперфосфату з щигрівських фосфоритів та їх суміші з подільськими фосфоритами й апатитовими концентратами	135
С. П. Фараш'ян и Р. М. Цекиновская — Лабораторные опыты по получению суперфосфата из щигровских фосфоритов и из их смеси с подольским фосфоритом и апатитовым концентратом (выводы)	139
II. С. Телетов, А. Д. Велешинец при участии С. М. Гуревич, Г. И. Дмитренко и И. А. Рогачева — Получение сульфата-аммония из гипса действием на него „раствора углекислого аммония“	141
П. З. Коваль з участю І. З. Ясногородського і З. Л. Александровича — Дослідження декантації й фільтрування з подальшим відмиванням шлямуну під час одержання амоній сульфату з артемівського гіпсу	169
П. З. Коваль при участии И. З. Ясногородського и З. Л. Александровича — Изучение декантации и фильтрации с последующим отмыванием шлама при получении сульфат-аммония из гипса (реферат)	177

Науково-технічна частина

Л. М. Хаїт — Заводські досліди добування суперфосфату з кролевських фосфоритів і із їх суміші з подільськими фосфоритами	115
Л. М. Хаїт — Заводские опыты по получению суперфосфата из кролевских фосфоритов и из их смеси с подольскими фосфоритами (выводы)	128
Г. И. Горштейн, Л. М. Хаїт, Н. А. Вишневский и А. И. Дрофань — Предварительные техно-экономические расчеты по производству суперфосфата и фосфоритной муки на Украине из разного рода фосфатного сырья	130
Г. И. Горштейн і А. М. Вишневський — Попередні техно-економічні обчислення виробництва амоній сульфату із гіпсу	156
Г. И. Горштейн и А. И. Вишневский — Предварительные техно-экономические расчеты производства сульфат аммония из гипса (выводы)	182

УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VII

1932 рік

Кн. 3



ДОБУВАННЯ СУПЕРФОСФАТІВ З СУМІШЕЙ ВИСОКОВІДСОТКОВИХ ПОДІЛЬСЬКИХ ФОСФОРИТІВ І ХІБІНСЬКИХ АПАТИТОВИХ КОНЦЕНТРАТІВ З УКРАЇНСЬКИМИ НИЗЬКОВІДСОТКОВИМИ ФОСФОРИТАМИ

І. С. Телетов і С. П. Фараш'ян з участю Ф. В. Найман

(УкрНІУ, технологічний відділ)

Низьковідсоткові українські фосфорити не можуть правити за сировину для добування суперфосфатів через те, що вони дають суперфосфат, хоч і високої якості, але з вмістом асимілювальної P_2O_5 , нижчим від стандарту. З метою вивчити можливість втягнення їх у виробництво суперфосфатів і одержання стандартного суперфосфату ми порушили питання про вживання їх, як домішки до високовідсоткових фосфоритів — до подільських, поклади яких порівняно невеличкі й мають бути вичерпані ближчими роками, і до хібінських концентратів, які в наступному мають стати базою нашої суперфосфатної промисловости.

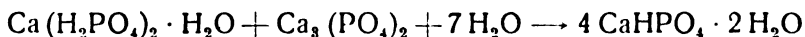
З цією метою в цій роботі наведено лабораторні дослідження щодо одержання суперфосфатів так із подільських фосфоритів у суміші з озюмськими та кролевецькими, як і з хібінських концентратів, одержуваних методом селекційного дроблення з вмістом 37% P_2O_5 , у суміші з тими самими фосфоритами. З цією метою було одержано суперфосфати із чистих фосфоритів, здебільше подільських, озюмських, кролевецьких і з апатитового концентрату, а також і з різних сумішей — де відсоток добування чим раз збільшувався, як це бачимо з наведених далі таблиць і відповідних кривих.

Щоб експериментально виконати цю роботу, попереду було поставлено питання — за яких умов, а, головне, в якому приладі замішувати фосфоритове борошно з сульфатовою кислотою. Через те, що ми мали на увазі провадити велику кількість

дослідів, ми проаналізували всі методи, що їх вживали різні автори, і в наслідок цієї аналізи зупинилися на таких¹:

Постановка дослідів: відсіпку фосфориту в 100 г всипали в порцелянову чашечку з сульфатовою кислотою визначеної концентрації й рукошма розмішували протягом двох хвилин. Іноді залежно від стану продукта доводилося розмішувати від п'яти до семи хвилин. Кінець розмішування визначали з вигляду одержуваної маси, з відсутности грудок, її однорідности, при чому особливу увагу звертали на спінення, щоб не було осідання продукту.

З цією метою все розмішування провадили дуже швидко й ретельно. Після розмішування чашечку з одержуваним суперфосфатом, покриту годинниковим скельцем, ставили на кип'ячий водяний огрівник. За таких умов температура всередині „замісу“ звичайно становила близько 100° С. Тут відбувається процес досягання суперфосфату (камерний процес); за цей час суперфосфат робиться більш поруватим через те, що всередині його створюються газуваті продукти. Через годину знімали годинникове скельце й півгодини тримали продукт відкритим. За час досягання суперфосфату вважали час поки „заміс“ залишався цілим. Увесь цей процес відбувався протягом 1½ години. Після цього одержаний суперфосфат обережно розмішували шпателем так, щоб не залишалось грудок, бо всередині грудок вже створюється суперфосфат з іншими фізичними властивостями—звичайно гіршими; при цьому уникали надавлювати шпателем, бо через це також гіршають фізичні властивості продукту. Шухт пояснює це таким чином².



При всіх вищезазначених операціях продукт досить підсихає й робиться досить розсипчастим (крихким). Для остаточного сушіння сухий на дотик суперфосфат ставили до термостату, де він сушився при температурі 100—125° С протягом від двох до чотирьох годин.

Після охолодження при частому перемішуванні одержували досить дрібний суперфосфат, але його ще перепускали через сито 1 мм; грудочки, що не пройшли, дрібнили й додавали до основної маси. Потім продукт розсипали на повітрі шаром близько 1 см і залишали на повітрі на дві доби. Таким чином

¹ *Козаков І. В.* „Методика лабораторного приготування суперфосфата (на прикладі московських фосфоритів). Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ (год 20--21), том XI (1918) вып. 1, стр. 177—264.

Кобликов Н. П. „Приготовление суперфосфата из фосфоритов саратовских и пермских“. Из результатов вегетационных опытов и лабораторных работ (год 19), т. X (1916) стр. 16—22.

Вольфович С. И. и Берлин І. Е. Получение суперфосфатов из хибинских апатитов. „Удобрение и урожай“ (1930), стр. 14.

² Schucht Fabrikation des superphosphats, (1925) 70.

одержували повітряно сухий суперфосфат, який зберігали в пляшці з притертою затичкою.

Підготовка матеріалів. Як вже зазначено вище, фосфорове борошно брали в кількості 100 г. Якщо вихідним матеріалом були суміші, то відважували відповідні частки кожного фосфоритового борошна окремо й ретельно їх перемішували. Концентрацію вживаної сульфатової кислоти визначали ареометром; крім того титруванням перевіряли кількість моногідрату. Одмірювання потрібної для дослідів кількості кислоти проводили за допомогою прокаліброваної бюрети. Відлічували щодесять хвилин. Перевіряючи зважуванням кількість відмірюваної кислоти встановили, що помилка лежить у межах 0,2%.

Виготовлення потрібної кількості кислоти. Для одержування суперфосфатів доводилось вживати кислоту різної концентрації. Нижче наведено обчислення, вживаючи якого, можна скористатися з одмірювання об'ємним способом потрібної кількості сульфатової кислоти, для чого треба визначити лише її титр.

За нормами *Грюбера*¹ кількість сульфатової кислоти 50°Вé на г визначають множенням відсотків лише таких складових частин фосфориту на наведені коефіцієнти:

для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,1
” CaCO_3	1,6
” R_2O_3	4,0

Зважаючи на те, що результати аналіз фосфоритів подаються в відсотках оксидів, ми робимо відповідне переобчислення:

для P_2O_5	2,4
” CO_2	3,63
” R_2O_3	4,0

Позначаючи через „а“ вміст у відсотках P_2O_5 у фосфориті, через „б“ вміст у відсотках CO_2 і через „с“ вміст у відсотках R_2O_3 , беручи на увагу, що питома вага сульфатової кислоти 50°Вé становить 1,53, а титр її 0,957, одержуємо потрібну кількість моногідрату на г:

$$\text{для } \text{P}_2\text{O}_5 \dots \frac{a \cdot 2,4 \cdot 0,957}{1,53} = a \cdot 1,5012$$

$$\text{для } \text{CO}_2 \dots \frac{b \cdot 3,63 \cdot 0,957}{1,53} = b \cdot 2,076$$

$$\text{для } \text{R}_2\text{O}_3 \dots \frac{c \cdot 4,0 \cdot 0,957}{1,53} = c \cdot 2,502$$

¹ Grüber, Superphosphatfabrikation, (1907).

Звідси кількість моногідрату, потрібна на 100 г фосфориту, визначається на z так: $a \cdot 1,5012 + b \cdot 2,07 + c \cdot 2,502$.

Щоб визначити об'єм потрібної кількості сульфатової кислоти першої-ліпшої концентрації, слід це число поділити на титр даної кислоти.

Метода визначувати фосфатову кислоту. Аналізу одержуваного суперфосфату робили відразу після улежування (як про це говорилося) на повітрі протягом двох діб, при чому водночас брали відсипки, щоб визначити вологу і P_2O_5 водно—та цитратно-розчинний. Визначення загального P_2O_5 іноді робили пізніш, але не пізніш як на п'ять-сім днів. Щоб визначувати фосфатову кислоту в фосфориті, ми зупинилися на методі *Памбертона*¹, промивання ж осаду провадили за дещо зміненою методою *Нісенса*². У процес осадження внесли невеликі зміни на підставі дослідження, яке показало, що при зміненій методі роботи одержується більш грубокристалічний осад і нема проходження через звичайні фільтри. Спосіб виготовлювати ці фільтри подано нижче.

Випробуваний розчин нагрівали, як звичайно, майже до кипіння, потім додавали до нього повільно краплинами близько 5 $см^3$ нейтрального чи легколужного розчину амоній-молібдату (90 г на 1 л води); при цьому розчин жовтів і починалася повільна кристалізація, через п'ять-сім хвилин додавали ще трохи (близько 10 $см^3$) розчину амоній-молібдату й чекали дальшого випадання кристалів, після чого такими самими порціями додавали достатню кількість реактиву й лишали стояти півтори-дві години, потім фільтрували.

Фільтр виготовлювали з звичайного фільтрувального паперу. Попереду його промивали гарячою водою, потім одновідсотковим розчином нітратової кислоти й ще раз водою. Цю операцію повторювали ще раз і, після остаточного відмивання гарячою водою, одержували фільтри, що не містили фосфатової кислоти. Процес фільтрування через ці фільтри відбувався досить швидко.

Промивання осаду провадили не водою, насиченою лише жовтим осадом, як це робив *Нісенс*, а розчином амоній-нітрату настоеним на жовтому осаді амоній-фосфо-молібдату бо, як показав досвід, розчин амоній-нітрату, хоч і менш за воду, а все ж розчиняє осад, який знову випадає в промивних водах, що пройшли через фільтр. Виготовлювання цієї промивної води провадили так.

Жовтий осад, що його вживали з цією метою, промивали дистильованою водою поки 25 $см^3$ промивної води ще давали з метильоранжем рожеве забарвлення, яке зникало від декіль-

¹ В. И. Виноградов и Е. В. Егоров—Сельско-хозяйственный анализ, (1928), 56—58.

² К. К. Гедройц—Химический анализ почвы, (1929) 95.

кох краплин їдкоого калію, вживаного далі для титрування, цебто розчин містив у собі деяку кількість нітратової кислоти. Цей розчин обливали невеликою кількістю гарячої води, додавали до нього 15 см³ насиченого розчину амоній-нітрату. Додавши холодної води, щоб загальний об'єм становив 1 л, давали йому устоятися, відфільтровували й фільтрат вживали як промивну воду при аналізі. Така промивна вода не розчиняє більш вже амоній-фосфо-молібдату. Метильоранж забарвлює 25 см³ цієї промивної води на ясно рожевий колір; якщо додати одну краплину децинормального розчину їдкоого калію, це забарвлення зникає.

Промивання йде досить швидко. Тут треба під час промивання не давати промивній воді цілком стекати з фільтра, доливаючи весь час нову кількість її. На промивання кожного осаду потрібно близька 200 см³ промивної води. За цих умов промивання дванадцяти осадів триває півтори години.

За кінець промивання вважали той момент, коли 25 см³ промивної води забарвлювалися від одної краплини метильоранж на рожевий колір, який зникав від одної краплини вищезазначеного розчину їдкоого калію, цебто досягали первісної реакції вживаної промивної води. Після цього осад титрували як звичайно.

Таблиця 1.

№№	Кількість фосфоритів та склад суміші	Кількість P ₂ O ₅ у фосфо- риті	Кількість сульф. кислоти з переобч. на моногдр.	Загальна кількість P ₂ O ₅ у супер.	
				Обчисл.	Спостер.
33	100 Подільські	36,6	73,34	21,11	21,18
34	100 "	"	79,02	20,67	20,74
35	100 "	"	80,76	20,24	20,15
36	100 "	"	84,36	19,85	19,77
10	100 Хіб. зпат.	37,5	64,30	22,82	22,65
59	100 "	"	64,30	22,82	22,88
60	100 "	"	70,72	21,96	21,92
28	100 Кролев.	20,6	55,23	13,27	13,94
27	100 "	—	57,85	13,05	13,39
18	100 Озюмські	15,95	42,68	12,61	12,61
19	100 "	"	46,94	12,25	12,25
42	100 "	"	55,06	11,60	11,86
43	100 "	"	57,84	11,40	11,37

№№	Кількість фосфоритів та склад суміші	Кількість P_2O_5 у фосфо- риті	Кількість сульф. кислоти з переобч. на моногідр.	Загальна кількість P_2O_5 у супер.	
				Обчисл.	Спостер.
21	100 "	"	42,68	12,61	12,29
20	100 "	"	46,94	12,25	12,03
25	100 "	"	51,20	11,90	11,76
30	60 Под. 40 Крол.	36,6; 20,6	68,31	17,94	17,94
57	50 " 50 "	" "	66,12	17,21	17,54
52	25 " 75 "	" "	60,25	15,56	15,54
54	15 " 85 "	" "	58,01	14,50	15,31
55	10 " 90 "	" "	56,90	14,14	14,84
56	5 " 95 "	" "	55,78	13,73	13,87
53	20 " 80 "	" "	59,13	14,97	15,38
51	15 Озюм. 85 Х16.	15,95; 37,5	63,33	21,16	21,41
50	25 " 75 "	" "	62,69	20,05	30,61
49	40 " 60 "	" "	61,74	18,36	17,98
48	50 " 50 "	" "	61,10	17,22	17,20
44	60 " 40 "	" "	60,47	16,07	16,3
45	75 " 25 "	" "	59,45	14,34	14,36
46	85 " 15 "	" "	58,78	13,09	13,26
47	95 " 5 "	" "	58,15	11,99	12,02
28	25 Озюм. 75 Под.	15,95; 36,6	73,36	18,42	18,53
26	50 " 50 "	" "	65,98	16,45	16,26
27	75 " 25 "	" "	58,58	14,28	14,43
65	5 Х16. 95 Крол.	37,5; 20,6	58,16	13,29	14,04
63	25 " 75 "	" "	59,45	15,52	15,27
15	40 " 60 "	" "	60,70	17,02	16,99
62	50 " 50 "	" "	61,04	18,04	17,41
61	75 " 25 "	" "	62,7	20,47	20,52
64	85 " 15 "	" "	63,35	21,40	41,40
9	95 " 5 "	" "	64,00	22,51	22,11

Тут треба відмітити, що численні спроби дали змогу констатувати таке цікаве збігання: добуток повітряно-сухого суперфосфату дорівнює сумі взятих для одержування його фосфоритів і сульфатової кислоти (з переобчисленням на моногідрат). Отож, якщо кількість фосфориту — „а“ і сульфатової кислоти

в моногідраті — „b“, то кількість одержуваного повітряно-сухого суперфосфату буде „a + b“. Звідси, якщо в вихідному фосфориті відсоток P_2O_5 становив „c“, то загальна кількість P_2O_5 у відсотках у повітряно-сухому суперфосфаті = $\frac{c \cdot 100}{a + b}$

У таблиці 1-шій наведено численні спроби, де загальна кількість P_2O_5 у відсотках у повітряно-сухому суперфосфаті, визначена аналітично, збігається з обчисленою за вищеописаним способом, при чому збігання спостерігається й в випадках уживання змішаних фосфоритів (див. табл. 1).

Добування суперфосфату з подільських фосфоритів

Чисто вимиті кулі подільських фосфоритів спорошкувалися до звичайно вживаної на заводах тонини. Заздалегідь заготовили потрібну кількість фосфоритового борошна для всіх робіт та проаналізували її.

Аналіз показав: P_2O_5 — 36,6%; R_2O_3 — 2,36%; CO_2 — 4,5%; нерозчинний залишок — 4,1%; волога 0,36%.

Щоб добути суперфосфат з подільських фосфоритів, їх обробляли сульфатною кислотою 50°Вé за вищеописаним способом.

Кількість уживаної сульфатної кислоти коливалася від +3% до +18% проти норм Грюбера. Так змішувана маса, як і одержуваний суперфосфат мали цілком задовільні фізичні властивості.

Спостерігали значне виділення водень-флуориду. Результати спроб наведено в другій таблиці, де подано результати аналіз одержуваного повітряно-сухого суперфосфату та відповідні переобчислення на суху відсіпку й на стандартний суперфосфат з 15% вологи.

В останній графі вміщено коротеньку характеристику фізичних властивостей одержуваного суперфосфату. Дані цієї таблиці графічно позначено на рис. 1.

Спадає на очі таке: поруч з збільшенням кислоти збільшується коефіцієнт розкладання, при чому, звичайна річ, зменшується відсоток загальної кількості P_2O_5 , а також і асиміляційної; щодо воднорозчинної фосфатової кислоти, то не зважаючи на збільшення ваги одержуваного суперфосфату, кількість її зростає.

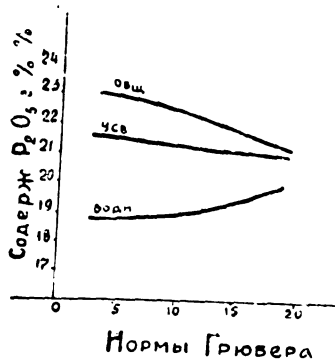


Рис. 1.

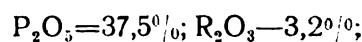
Таблиця 2

№ спроб	Кільк. под. фосф.		Сульфатова кислота		Відхилення від норм Грюбера	На повітряно-суху відсіпку			На суху відсіпку			Кислотність умов. на H_2PO_4	З переобчисл. на 15% вологи			Коефіцієнт розкладан.			Фізич. властивості
	Конт. H_2SO_4 в % H_2O	Кілк. моль на 2	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5		Водн. P_2O_5	Волога	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Зар. P_2O_5		Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Зар. P_2O_5	Асим.	Вод.	Заг.	
33	100	50	73,31	+	3%	21,18	19,91	17,4	7,8	22,97	21,59	18,87	4,0	19,52	18,35	16,04	94,00	82,15	сірий, розсипчаст., майже сухий
34	100	50	79,02	+	8,5%	20,74	19,77	17,3	7,63	22,45	21,40	18,72	4,4	19,08	18,19	15,91	95,32	83,41	сірий, розсипчаст., малогігроскоп.
35	100	50	80,76	+	13,5%	20,15	19,86	18,25	8,28	21,96	21,65	19,89	5,2	18,66	18,40	16,90	98,56	90,57	сірий, розсипчаст., трохі гігроскоп.
36	100	50	84,36	+	18,5%	19,77	19,58	18,4	8,14	21,52	21,31	20,03	6,6	18,29	18,11	17,02	99,00	93,07	сірий, розсипчаст., трохі гігроскоп. де-що темн. від інших

Добування суперфосфату з апатитових концентратів селекційного дроблення

Спочатку плямисту апатито-нефелінову породу розбивали молотком, при чому темна твердіша частина її менш піддавалася дробленню, ніж біла-apatит. Темні грудки відбирали рукошма. Остачу, цебто грубо-підрібнену породу відсіювали, при чому одержували світліший відсів, який, розуміється, був багатіший на апатит.

Відхід дорівнював приблизно 30%. Потім відсів спорошковували в порцеляновій ступці. Аналіза цього заготовленого для всіх спроб матеріалу дала такі результати:



нерозчинний залишок — 3,8%, волога — 0,06%.

Щоб одержати суперфосфат брали сульфатову кислоту міцністю 50° Ве, кількість її коливалася від +0% до +10% проти норм Грюбера. Одержувана маса була спочатку рідкою, а потім гущішала, перетворюючись на зовсім непоруватий продукт. Після доходження ще не просушений суперфосфат мав нахил давати розколини та розвалюватися навзірець вогкого піску. Після сушіння одер-

жуваний продукт мав гарні фізичні властивості. Під час провадження процесу спостерігали дуже незначне виділення водень-флуориду.

Одержані результати наведено в третій таблиці, з якої видно, що надвишок сульфатової кислоти дуже мало збільшує коефіцієнт розкладання, кількість же асиміляційної, а також і водно-розчинної фосфатної кислоти зовсім не зазнає зміни.

Добування суперфосфату з кролевецьких фосфоритів

Кролевецькі фосфорити, що становлять собою сцементовані гальки різної величини, роздробляли, гальку відбирали, очищали від породи, що її сцементувувала, відмивали водою й висушували.

Підготовлену в такий спосіб сировину спорашковували до звичайної заводської тонини млива.

В породі, що сцементувувала гальку, залишалися дрібні грудки гальки.

Щоб породу піддати аналізу, ці дрібні грудки також ретельно відбирали й залишок аналізували. Аналіза фосфоритної гальки:

P_2O_5 — 20,6%; R_2O_3 — 5,76%.

CO_2 — 3,2%; нерозчинна остача 31,81%.

волога — 0,89%.

Аналіза породи, що сцементувала гальку: P_2O_5 — 3,15%, R_2O_3 — 5,75%; CO_2 — 0,25%; нерозчинна остача — 80,74%, волога — 1,12%.

Виготовлене в такий спосіб фосфоритове борошно обробляли сульфатовою кислотою, — 50°Вé. Кількість кислоти коливалась у межах від +5 до +10% надвишку проти норм *Грюбера*. Одержували „заміс“ з гарною густотою та помірним сніненням. Маса мала поруватий вигляд і давала багато дрібних розколин. Одержуваний суперфосфат мав гарні фізичні властивості.

Тут слід відмітити, що тривале розмішування призводило до цілковитого осідання піни та погіршення фізичних властивостей суперфосфату. Під час процесу виділялося багато водень-флуориду.

У четвертій таблиці подано результати аналіз суперфосфатів, одержаних з надвишком, кислоти від +5 до 10% проти норм *Грюбера*.

Хоча надвишок кислоти й не позначається на % асиміляційної фосфатової кислоти в суперфосфаті, все ж коефіцієнт розкладання зростає.

Таблиця 3

№№ проб	Кільк. апат. конц.	Мішність сульф. кисл. в ° Вє	Кільк. моноідр. на 2	Відхилення від норм Грюбера %	На повітряно-суху відсілку			На суху відсілку			Кислотність умов. на H_2PO_4	3 переобчисл. на 15% вологи			Коефіцієнт розкладан.		Фізичні властивості	
					Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Волога	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5		Водн. P_2O_5	Асим.	Вод.	Зар.	Вод.		Зар.
10	100	50	64,30	+ 0	22,65	18,85	16,84	5,98	24,09	20,04	17,91	5,77	20,47	17,03	15,22	83,22	74,34	білий, сухий
59	100	50	64,30	+ 0	22,88	19,08	17,1	7,83	24,81	20,6	18,53	4,8	21,08	17,53	15,75	83,17	74,43	білий, сухий, розсипчастий, дуже мало гігроскопич.
60	100	50	70,72	+ 10	21,92	18,94	16,89	8,06	23,82	20,58	18,35	6,7	20,24	17,49	15,59	86,40	77,05	білий, сухий, розсипчастий, трохи гігроск.

Таблиця 4

№№ проб	Кільк. крол. фосф. на 2	Сульфатова кислота			На повітряно-суху відсілку			На суху відсілку			3 переобчислен. на 15% вологи			Коефіцієнт розкладання						
		Мішність сульф. кисл. в ° Вє	Кільк. мо- нот. на 2	Відхилення від норм Грюбера	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Волога	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Кислотність ум. на H_2PO_4	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Асим.	Водн.	Зар.	Водн.	Зар.
28 кр.	100	50	55,23	+ 5%	13,94	12,99	10,4	11,35	15,72	14,55	11,62	6,1	13,36	12,45	9,87	93,19	73,92			
27 кр.	100	50	57,85	+ 10%	13,39	13,0	11,06	11,3	15,1	14,33	11,78	6,4	12,83	12,18	10,01	94,9	78,01			

Добування суперфосфату з Озюмських фосфоритів

Фосфоритове борошно одержали від Костянтинівського заводу й безпосередньо вживали для всієї роботи.

Аналіза борошна: P_2O_5 — 15,96%; R_2O_3 — 4,48%; CO_2 — 6,68%; нерозчинна остача 37,5%; волога — 1,35%.

Одержуючи суперфосфат з озюмських фосфоритів спочатку робили з кислотою 50°Вé.

При цьому виявилось, що „заміс“ одержується дуже густий, замішування дуже утруднюється й за звичайних умов роботи реакції не доходять до кінця: при визначуванні асиміляційної P_2O_5 , коли доводиться відсипку з 2,5 г розтирати в ступці з 20 см³ води, суміш починає пінитися й виділяється CO_2 , що виразно свідчить про те, що триває реакція, яка не дійшла до кінця під час переведення процесу виготовлювання суперфосфату.

Через те, що маса відразу гущішає, утворюється перешкода протіканню процесу, який не закінчується навіть і при дальшому сушінні та роздрібленні суперфосфату.

Зважаючи на це, ми зробили спроби з кислотою меншої концентрації, при чому було виявлено, що починаючи з 36°Вé, одержувану масу практично легко розмішувати. Проте ця маса гущіша за масу, одержувану з усіх інших фосфоритів. Уживаючи таку кислоту одержували ліпший коефіцієнт розкладання, як це видно з п'ятої таблиці.

Як впливає дальше зниження концентрації сульфатової кислоти не досліджували, бо вже вживання кислоти 36°Вé не може мати практичного значіння.

Тут слід відмітити, що ті негативні явища, які ми спостерігали, вживаючи сульфатову кислоту 50°Вé, не спостерігається, коли озюмські фосфорити вживають у суміші з іншими високівідсотковими фосфоритами. Нижче про це скажемо докладніше.

У всіх випадках суперфосфат, одержуваний з озюмських фосфоритів, має нахил створювати тверді грудки.

Якщо „замісові“ дати висохнути, не розмішуючи його, утворюються такі тверді грудки, що їх навіть важко подрібнити в ступці.

Якщо „заміс“ весь час перемішувати, продовжувати це часте перемішування й під час сушіння, то наприкінці сушіння одержують досить дрібне борошно.

При такій методі роботи одержують суперфосфат з гарними фізичними властивостями, як вживаючи кислоту 50°Вé так і 36°Вé.

Кількість вживаної кислоти коливалась у межах від — 5% до $\frac{1}{2}$ 15% проти норм *Грюбера*. Результати аналіз наведено в п'ятій таблиці.

Таблиця 5

№№ проб	Кільк. оз. фосфорит. з	Сульфатова кислота			На повітряно-суху відсіпку			На суху відсіпку			З пересобчисл. на 15% вологи			Коефіцієнт розкладання		Прирістка		
		Конц. H_2SO_4 в ° Бє	Кільк. мол на 2.	Вихід. віднорма Гр-о беря %	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Волога	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Кислотність ум. на H_3PO_4	Зар. P_2O_5	Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5		Асим.	Водн.
18	100	50	42,68	—	12,61	9,52	7,1	5,4	13,32	10,06	7,5	2,2	11,82	8,55	6,87	75,49	56,3	Усі суперфосфати присущіні легко дають дуже тверді грудки. При поглиному розмшуванні під час сушіння все ж створюються дрібні зернятки побліжні до крупфізичні властивості суперфосфатів гарні.
19	100	50	46,94	—	12,25	10,58	7,5	5,42	12,94	11,13	7,92	2,7	10,98	9,50	6,78	86,36	61,22	
42	100	50	55,06	+	11,86	10,32	8,2	9,51	13,10	11,40	9,06	5,8	11,31	9,91	7,70	87,02	69,13	
43	100	50	57,84	+	11,37	9,72	8,5	10,61	12,71	10,87	9,57	5,1	10,80	9,28	8,18	85,48	75,29	
21	100	35	42,68	—	12,29	10,37	7,7	8,18	13,39	11,29	8,5	1,9	11,64	9,81	7,37	84,31	63,48	
20	100	35	46,94	—	12,05	10,47	7,8	7,87	13,05	11,36	8,5	2,7	11,34	9,88	7,37	87,1	65,13	
25	100	35	51,20	+	11,76	11,07	8,7	6,32	12,56	11,81	9,07	2,2	10,92	10,27	7,89	94,05	72,2	

З цієї таблиці видно, що навіть невеликого надвишка сульфатової кислоти +1% проти норм Грюбера досить, щоб одержати гарний коефіцієнт розкладання—94% вживаючи кислоти 36° Вє и 85—87% вживаючи кислоти 50° Вє. Таким чином тут не слід іти в напрямку збільшення кількості кислоти проти норм Грюбера.

Дані таблиці 5 позначені графічно на рис. 2, криві якого наочно демонструють вищесказане. У виготовленні суперфосфату з озюмських фосфоритів велику роль відіграє кількість рідини.

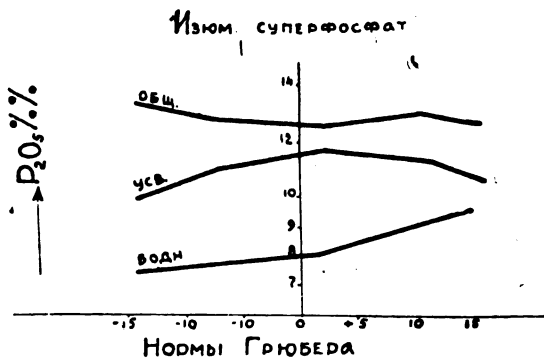


Рис. 2.

Добування суперфосфату з сумішшю кралевецьких і подільських фосфоритів

Брали відповідну кількість кожного фосфориту, потрібну, щоб дістати 100 г суміші. Потім усю суміш ретельно

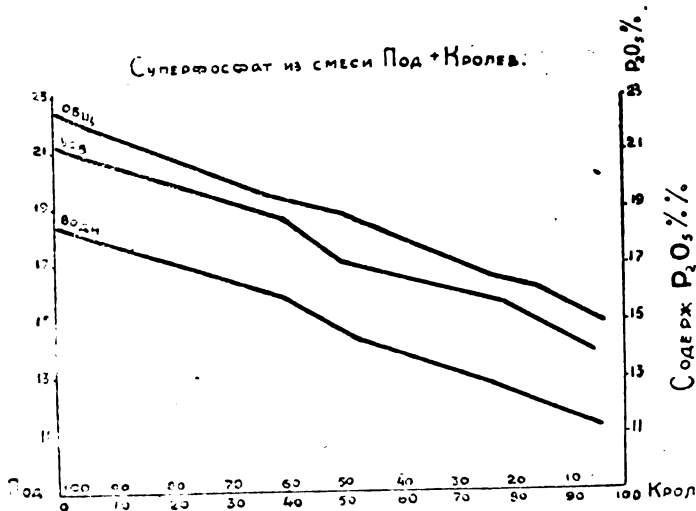


Рис. 3.

перемішували й робили спробу. Потрібну кількість кислоти обчислювали окремо на кожну частину суміші на підставі попе-

Таблиця 6

№ проб	Склад суміші фосф.		Сульфатова кислота			На повіт.-суху відсіпку			Водора 8 г. 10%	На суху відсіпку			Кислотність ум. на H_2PO_4	З переобчисл. на 15% вологи			Коефіц. розклад.			Примітка	
	Под. 2	Кроп. 2	Концент H_2SO_4 в %	Кірк. мо-ноліт. 2	Відх. від норм Грюбера %/100	Под.	Кр.	Зар. P_2O_5		Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Зар. P_2O_5		Асим. P_2O_5	Водн. P_2O_5	Зар.	Асим.	Вод.			
									Заг.				Асим.						Вод.		Заг.
34	100	—	50	79,02	+ 8,5	—	—	20,74	19,77	17,3	7,68	22,45	21,40	18,72	4,40	19,08	18,19	15,9	95,32	83,41	Світло-сірий, сухий, розсіпчастий.
30	60	40	50	68,31	+ 8,5	+ 5	17,94	17,44	14,4	7,50	19,39	18,85	16,10	4,70	16,48	16,02	13,68	97,2	83,05		
57	50	50	50	66,12	+ 8,5	+ 5	17,54	15,00	13,7	7,08	18,84	17,20	14,73	3,70	16,01	14,62	12,52	91,29	78,18		
52	25	75	50	60,25	+ 8,5	+ 5	15,54	14,88	12,2	6,33	16,58	15,88	13,02	4,60	14,9	13,49	11,06	95,70	78,50		
53	20	80	50	59,13	+ 8,5	+ 5	15,38	14,31	11,8	7,93	16,71	15,55	12,60	3,40	14,20	13,21	10,71	86,67	73,43		
54	15	85	50	58,01	+ 8,5	+ 5	15,31	14,15	11,5	4,60	16,04	14,88	12,05	4,50	13,63	12,64	10,24	92,76	75,12		
55	10	90	50	56,90	+ 8,5	+ 5	14,84	23,85	11,11	4,39	15,52	14,48	11,62	4,30	13,19	12,30	9,87	99,32	74,86		
56	5	95	50	55,78	+ 8,5	+ 5	13,87	12,77	10,2	8,14	15,09	13,90	11,10	4,01	12,82	11,81	9,43	92,06	73,54		
28 кр.	—	100	50	55,28	+ 8,5	+ 5	13,94	12,99	10,4	11,35	15,72	14,65	11,62	5,1	13,36	12,45	9,87	93,19	73,92	Сірий, з брудним відтіном, розсіпчастий, трохи гіроскопічний.	

Таблиця 7

№ пробо	Хіб. на 2	Кр. на 2	Концент Н ₂ SO ₄	Сульфатова кислота		На повіт.-суху відсишку			Вологи з г. 100	На суху відсишку			Кислотність на Н ₃ PO ₄	з переобчисл. на 15% вологи			Коефц. розклад.		Примітка		
				Кільк. мо. нолдр. 2	Відх. від норм Грюбера	Хіб.	Кр.	Зар. P ₂ O ₅		Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅		Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅		Водн. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅
59	100	—	50	64,31	±0	—	—	22,85	19,03	17,1	7,83	24,81	20,63	18,54	4,8	21,08	17,53	15,76	83,17	74,73	білий, сухий, розсипчастий, дуже малогіроскопічний
64	85	15	50	63,35	±0	+10	+10	21,40	17,96	15,95	5,76	22,70	19,05	17,80	3,99	19,29	16,19	14,87	83,92	74,53	світло-сір. розсипчаст., трохи гіроскопічний
61	75	25	50	62,7	±0	+10	+10	20,5	16,88	15,56	8,89	22,47	18,50	17,06	4,76	19,10	15,72	14,50	82,34	75,90	світло-сір. розсипчастий, трохи гіроскопічний
62	50	50	50	61,04	±0	+10	+10	17,41	14,96	13,81	9,78	19,29	16,58	15,80	4,66	16,49	14,10	13,00	85,92	79,32	сірий, розсипчастий, трохи гіроскопічний
15	40	60	50	60,70	±0	+10	+10	16,99	15,05	12,93	7,77	18,42	16,31	14,01	3,50	15,65	13,86	11,90	88,58	76,10	сірий, розсипчастий, не дуже гіроскопічний
63	25	75	50	59,45	±0	+10	+10	15,27	13,65	12,3	9,25	16,8	15,04	13,55	4,62	14,29	12,78	11,51	89,89	80,55	темно-сір. брутальний відтінок, не дуже гіроскопічний, розсипчастий
27 кр.	—	100	50	—	+0	+10	+10	13,39	12,99	10,40	10,3	15,1	14,33	11,78	5,4	12,83	12,18	10,01	94,9	77,65	темно-сіро-брунатний, гіроскопічний, розсипчастий

редніх дослідів. Отже для кролевецьких фосфоритів брали на 5⁰/₁₀₀ більше проти норм *Грюбера*, а для подільських на 8,5⁰/₁₀₀ з таким розрахунком, щоб при такій кількості кислоти можна булоб дійти коефіцієнту розкладання приблизно 95⁰/₁₀₀. (Табл. 6 див. стор. 126).

З наведених у таблиці результатів видно, що кількість асиміляційної фосфатової кислоти дорівнює пересічному арифметичному окремих компонентів. Про це особливо наочно свідчать криві рис. 3 (див. стор. 125).

Таким чином за лабораторних умов з суміші 40⁰/₁₀₀ кролевецьких і 60⁰/₁₀₀ подільських фосфоритів одержали суперфосфат з 16⁰/₁₀₀ асиміляційної фосфатової кислоти та 15⁰/₁₀₀ вологи. Ці дані дають нам можливість передбачити вміст асиміляційної фосфатової кислоти у суперфосфаті з суміші кролевецьких і подільських фосфоритів за заводських умов, коли ми знаємо вміст асиміляційної фосфатової кислоти при одержуванні суперфосфату окремо з кожного компоненту суміші.

Добування суперфосфату з суміші хібіньського апатитового концентрату з кролевецькими фосфоритами

Підготовлену для спроби суміш треба ретельно перемішати ще в сухому стані. Якщо цього не зробити, то при замішуванні

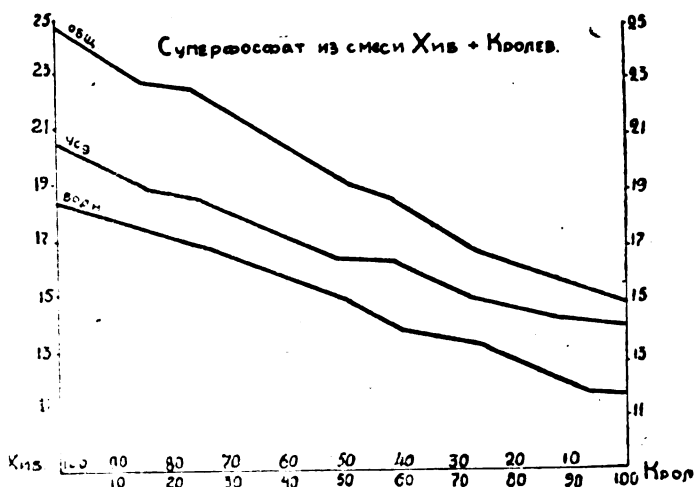


Рис. 4.

з кислотою грубіші частки концентрату якомсь відокремлюються від кролевецьких фосфоритів у вигляді білих крупинок легко помітних у „замісі“. Кількість уживаної кислоти 50⁰Вé обчисляли окремо на кожний компонент: для концентрату за нормою *Грюбера*, а для кролевецького фосфориту на 10⁰/₁₀₀ більше.

Таблиця 8

№ спроб	Озм на 2		Пол на 2		Концент H ₂ SO ₄		Сульфатова кислота		На повіт.-суху відсілку			Ворога			На суху відсіпку			Кислотність ум. на H ₂ PO ₄		З переобчисл. на 15% вологи			Коефіц. розклад.		Примітка
	Озм на 2	Пол на 2	Кільк, моль на 2	Від. від норм Дрюбера	Оз.	Под.	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	
35	—	100	50	80,76	—	+ 13,5	20,15	19,86	18,25	8,28	21,96	16,65	19,89	6,2	18,66	18,40	16,90	98,56	90,57	Аналіза					
28	25	75	50	73,36	+ 2	+ 13,5	18,58	17,96	15,3	6,14	19,74	19,18	16,30	5,75	16,77	16,26	13,85	96,92	82,56	под. фосфоритів на повітр.-сух. відсіпку (100%)					
26	50	50	50	65,98	+ 2	+ 13,5	16,26	15,99	12,9	6,17	17,32	17,04	13,74	4,47	14,72	14,48	11,68	98,33	72,33	P ₂ O ₅ —36,6					
27	75	25	50	58,58	+ 2	+ 13,5	14,43	13,56	10,9	4,79	15,15	14,24	11,44	3,99	12,87	12,10	9,79	94,00	75,53	CO ₂ —4,5					
25	100	—	36	51,20	+ 2	+ 13,5	11,76	11,07	7,7	6,32	12,56	11,81	8,2	8,2	10,67	10,03	6,97	94,02	65,2	R ₂ O ₃ —2,38					
43	100	—	50	—	+ 9	+ 13,5	11,86	10,32	8,2	9,51	13,10	11,40	9,06	5,8	11,81	9,91	7,70	87,02	69,13	Нерозч. залишок—4,00					

Результати цих спроб подано в таблиці 7 (див. стор. 127).

Поруч з більшенням у суміші пайки кролевецьких фосфоритів збільшується поруватність одержуваного суперфосфату й дуже зменшується властивість розсипатися подібно вогкому піску, що її ми відмічали вище, описуючи одержання суперфосфату з концентрату.

Фізичні властивості одержуваного з концентрату суперфосфату навіть від невеликої домішки кролевецького фосфориту дуже поліпшуються. Одержується гарний коефіцієнт розкладання й за лабораторних умов роботи ми мали суперфосфат з 14% асимілівційної фосфатової кислоти при переобчисленні на 15% вологи.

Зміна відсоткового змісту так асимілівційної, як і водно-розчинної й загально-розчинної фосфатової кислоти залежно від відсоткового складу суміші подана на рис. 4, наочно демонструє, що ці кількості є адитивні.

Добування суперфосфатів з суміші подільських і озюмських фосфоритів

Як це вище зазначено, одержуючи суперфосфат з самих озюмських фосфоритів і вживаючи сульфатову кислоту 50°Вé , ми мали низький коефіцієнт розкладання не через те, що є потреба вжити надвишок кислоти, а лише тому, що одержується дуже густий „заміс“, щєто не вистачає рідини, щоб одержати менш густіший „заміс“. Вживаючи ж кислоту 36°Вé вже з надвишком $2^{\circ},0$ проти норм *Грюбера*, одержували коефіцієнт розкладання для озюмського фосфориту $94^{\circ},0$.

Виходячи з цього на озюмський фосфорит брали $2^{\circ},0$ надвишку сульфатової кислоти 50°Вé , а на подільський фосфорит

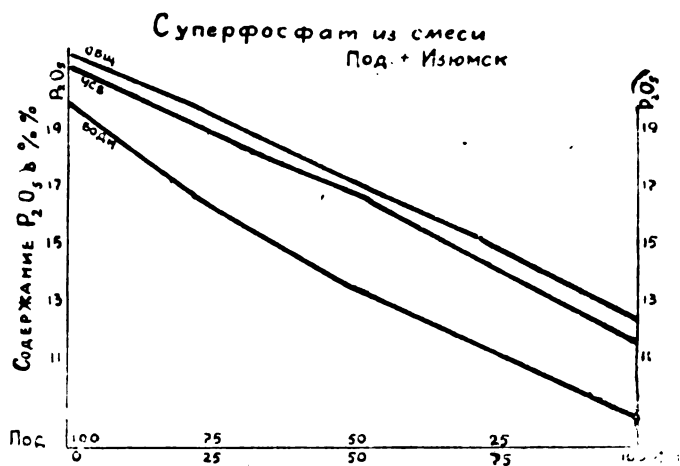


Рис. 5.

брали $13,5^{\circ}$ надвишку, щєто з самого початку, коли відсоток озюмських фосфоритів у суміші був невеликий, створювали так умови, щоб одержати рідкіший „заміс“, збільшуючи кількість сульфатової кислоти на подільські фосфорити.

Перші ж спроби (див. табл. 8, спр. № 28), де до подільських фосфоритів домішано 25° озюмських, встановили, що за таких умов спроба йде ліпше й одержуваний суперфосфат має задовільні фізичні властивості. Через це й далі вживали таке дозування. Тут слід відмітити, що в усіх випадках коефіцієнт розкладання був більший, ніж можна було чекати, на підставі окремих даних для обидвох складових частин. Для 50° -вої суміші за лабораторних умов одержано суперфосфат близький до стандарту щодо асиміляційної фосфатової кислоти та фізичних властивостей, якщо дані аналізу переобчислити на $15^{\circ},0$ вологи.

Добування суперфосфату з суміші хібінського апатитового концентрату й озюмських фосфоритів

Вивчаючи цю суміш установили, що найкращі результати одержуємо, коли беремо кількість сульфатової кислоти з надвишком 15% проти норм Грюбера відносно озюмських фосфоритів, пайку ж сульфатової кислоти, що припадає на концентрат, беремо за нормами Грюбера, а це складає 6% надвишку проти стехіометричного відношення.

Цим способом діставали рідкішу замішувану масу, у наслідок чого мали кращі умови, рівняючи до умов роботи з самими

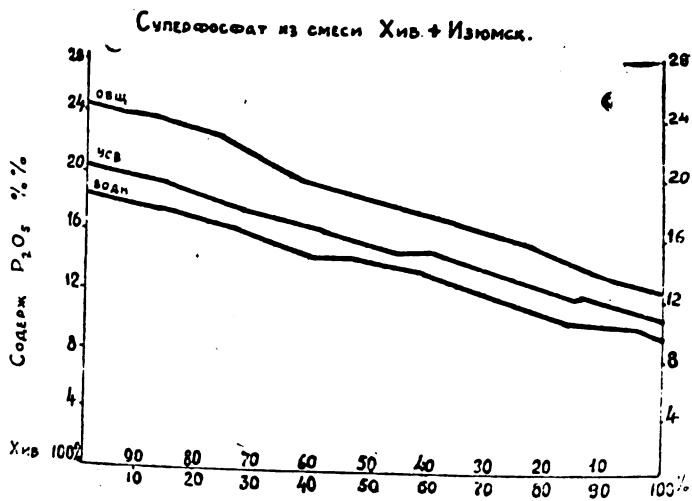


Рис. 6.

озюмськими фосфоритами. Тут слід відзначити, що при одержанні суперфосфату з суміші хібінського апатитового концентрату й озюмського фосфориту спостерігається, що невеличка пайка озюмських фосфоритів призводить до деякої поруваності продукту якої не помічається, коли вживають самі концентрати. З другого боку зменшується властивість озюмських фосфоритів утворювати грудки в одержуваному суперфосфаті.

Отже поліпшуються так умови роботи, як і фізичні властивості одержуваного суперфосфату. Суперфосфат, одержуваний з сумішею 40% озюмського фосфориту й 60% концентрату при 15% вологи відповідає щодо кількості асиміляційної фосфатової кислоти й фізичних властивостей вимогам стандарту. З даних наведених у таблиці 9, що їх графічно позначено на рис. 6, виразно видно, що кількість асиміляційної P₂O₅ перебічна арифметична величина.

Таблиця 9

№ проб	Склад суміші		Сульфатова кислота			На повіт.-суху відсіпку			На суху відсіпку			З переобчисл. на 15% вологи			Коефіц. розклад.		Примітка		
	Озон на 2	Хі6. 2	Коефіц. в % H ₂ SO ₄	Кільк. мо-нол. 2	Відх. від норм Грюбера	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Волога	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅	Кислотність ум. на H ₂ PO ₄	Зар. P ₂ O ₅	Асим. P ₂ O ₅	Водн. P ₂ O ₅		Асим. Вод	Заг.
50	—	100	50	64,30	—	± 0	22,8°	19,03	17,1	7,8	24,81	20,63	18,54	4,8	21,09	17,58	15,75	83,17	74,73
51	15	85	50	63,33	+ 15	± 0	21,41	17,46	16,3	8,57	23,50	19,10	17,84	5,6	19,97	16,23	15,15	81,56	76,13
50	25	75	50	62,69	+ 15	± 0	20,61	16,51	15,3	7,4	22,18	17,82	16,52	5,8	18,85	15,15	14,04	80,34	74,39
49	40	60	50	61,74	+ 15	± 0	17,98	15,68	13,9	6,16	19,16	16,72	14,81	5,8	16,28	14,21	12,59	87,26	77,35
48	50	50	50	61,10	+ 15	± 0	17,20	14,83	13,4	6,0	18,29	15,77	14,25	5,9	15,54	13,40	12,11	86,22	77,50
44	60	40	50	60,47	+ 15	± 0	16,3	14,15	12,4	6,8	17,39	15,10	13,23	5,8	14,78	12,83	11,24	86,80	76,07
45	75	25	—	59,45	+ 15	± 0	14,36	12,54	10,9	6,74	15,39	13,44	11,68	5,4	13,08	11,42	9,92	87,82	75,90
46	85	15	—	58,78	+ 15	± 0	13,26	11,57	10,2	5,64	14,04	12,25	10,82	6,04	11,98	10,41	9,20	87,25	76,92
47	95	5	—	58,15	—	± 0	12,02	10,62	9,5	6,94	12,91	11,34	10,2	5,6	10,97	9,61	8,67	87,68	79,03
						± 0	11,72	9,79	8,5	10,63	12,71	10,84	9,57	5,1	10,80	9,23	8,13	85,48	75,29

св. сірий розсипчастий, сухий, дуже мало гігроск.

св. сірий, розсипчастий, сухий, троххи гігроскопіч.

" " "

" " "

сірий, розсипчастий, розсипчастий, мало гігроскопічний, сухий, мало має нахил створювати світлі крупинки

темно-сірий, розсипчастий, сухий малогігроскопіч. збільш. нахил. створювати

Висновки

На підставі зроблених дослідів можна встановити:

1. З кролевецьких фосфоритів одержується суперфосфат з гарними фізичними властивостями.

Витрата сульфатової кислоти близька до норм *Грюбера*, але через низький відсоток асиміляційної фосфатової кислоти самі ці фосфорити не можуть прзвити за сировину для суперфосфатної промисловости.

2. Озюмські фосфорити не можуть правити за сировину для фосфатної промисловости не лише тому, що вони дають продукт з низьким умістом асиміляційної фосфатової кислоти, але й тому, що одержується дуже густий „заміс“, коли вживати сульфатову кислоту звичайної заводської концентрації.

3. Домішуючи кролевецькі фосфорити так до подільських фосфоритів, як і до хібінського апатитового концентрату, одержують суперфосфат, уміст асиміляційної фосфатової кислоти, в якому є пересічне арифметичне обидвох компонентів, причому фізичні властивості цього суперфосфату кращі за властивості суперфосфату, одержаного безпосередньо з концентрату.

4. Якщо вживати суміші подільських фосфоритів, або хібінських апатитових концентратів з озюмськими фосфоритами, то зникають негативні властивості озюмських фосфоритів, що спостерігаються, коли вживають самі озюмські фосфорити.

5. Установлено, що коли домішувати озюмські фосфорити до хібінського апатитового концентрату й навпаки, поліпшуються фізичні властивості суперфосфату й зменшуються негативні явища, що спостерігаються під час виготовлення „замісу“ для одержання суперфосфату з окремих компонентів.

6. Добуваючи суперфосфат за лабораторних умов з сумішей, що їх складали в певних співвідношеннях окремих компонентів, одержували стандартний суперфосфат з гарними фізичними властивостями.

В аналітичних роботах брали участь: *Л. А. Левун, В. І. Тридина й К. М. Андронникова.*

Надійшло до Редакції
21/VI 1932 р.

ПОЛУЧЕНИЕ СУПЕРФОСФАТА ИЗ СМЕСЕЙ ВЫСОКОПРОЦЕНТНЫХ ПОДОЛЬСКИХ ФОСФОРИТОВ И ХИБИНСКИХ АПАТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С УКРАИНСКИМИ НИЗКОПРОЦЕНТНЫМИ ФОСФОРИТАМИ

И. С. Телетов и С. П. Фаращ'ян при участии
Ф. В. Найман

(УкрНИУ, Технологический Отдел)

Выводы

На основании проведенных исследований можно установить:

1. Из Кролевецких фосфоритов получается суперфосфат с хорошими физическими свойствами. Расход серной кислоты близок к нормам *Грюбера*; но ввиду низкого процента усвояемой фосфорной кислоты эти фосфориты сырьем для суперфосфатной промышленности служить не могут.

2. Изюмские фосфориты не могут явиться сырьем для суперфосфатной промышленности не только потому, что дают продукт с низким содержанием усвояемой фосфорной кислоты, но и также по условиям работы с ними получается очень густой замес при применении кислоты обычной заводской концентрации.

3. При примешивании кролевецких фосфоритов как к подольским фосфоритам, так и к концентрату хибинского апатита получается суперфосфат, содержание усвояемой фосфорной кислоты в котором является средне-арифметическим от обоих компонентов, причем физические свойства суперфосфата, получаемого непосредственно из концентрата, улучшаются.

4. При применении смесей подольских фосфоритов, а также и хибинского концентрата с изюмскими фосфоритами — отрицательные свойства изюмских фосфоритов, наблюдавшиеся на работе с ними одними — пропадают. Наблюдается также, как и при смесях с кролевецкими фосфоритами — аддитивность.

5. Установлено, что при примешивании изюмских фосфоритов к хибинскому концентрату, так и наоборот — улучшаются физические свойства суперфосфата и уменьшаются отрицательные явления, наблюдавшиеся при приготовлении замеса при получении суперфосфата из отдельных компонентов.

6. При получении суперфосфата в лабораторных условиях из применявшихся смесей в определенных соотношениях получается стандартный суперфосфат с хорошими физическими свойствами.

ЛЯБОРАТОРНІ ДОСЛІДИ ДОБУВАННЯ СУПЕРФОСФАТУ З ЩИГРІВСЬКИХ ФОСФОРИТІВ ТА ЇХ СУМІШІ З ПОДІЛЬ- СЬКИМИ ФОСФОРИТАМИ І АПАТИТОВИМИ*КОНЦЕН- ТРАТАМИ

С. П. Фаращ'ян і Р. М. Цекиновська

(УкрНІУ, технологічний відділ)

Одним з основних питань суперфосфатової промисловости України сучасного часу є питання про постачання фосфатової сировини суперфосфатовим заводам. Гострий дефіцит високоякісної фосфатової сировини примушує нас інтенсивніше взятися за справу втягнення в суперфосфатове виробництво низьковідсоткових фосфоритів так українських родовищ, як і великих фосфоритових родовищ, розташованих у РСФРР — у прикордонній смузі з УСРР (Брянські та Щигрівські родовищі).

Метою цієї роботи є вивчення Щигрівського фосфориту щодо використання його для суперфосфатового виробництва.

За сировину при переведенні дослідження правив фосфорит, одержаний з щигрівського родовища, в вигляді „желваків“ забруднених домішками піску та глини.

Перед розмелюванням фосфорит збагачували рукошма, відбираючи желваки від домішок піску.

Результати хемічної аналізи збагаченого у такий спосіб щигрівського фосфориту були такі:

P_2O_5 — 17,75%

R_2O_2 — 3,08 „

CO_2 — 2,96 „

CaO — 22,84 „

Нерозчинна остача — 43,00 „

Ці дані є пересічні величини чотирьох рівнобіжних аналіз, які перевірено з точністю до 0,3 — 0,5%.

Коли розбіжність збільшувалась, аналізи повторювали.

Механічна аналіза борошна дала такі результати:

Сито 40 меш.	перепускає	99,1%	борошна	
„ 60	„	95,93	„	„
„ 75	„	87,31	„	„
„ 95	„	81,98	„	„
„ 110	„	69,48	„	„

Механічну аналізу провадили за стандартом. Фактори, що їх вивчали в цій роботі, були такі:

1. Концентрація сульфатової кислоти потрібна, щоб одержати з шигрівського фосфориту суперфосфат з гарними фізичними та хемічними властивостями.

2. Вплив кількісних співвідношень мас, що реагують — сульфатової кислоти та фосфориту на коефіцієнт розкладання суперфосфату та на його фізичні властивості.

3. Вплив на фізичні та хемічні властивості суперфосфату домішок до шигрівських фосфоритів (у різних вагових співвідношеннях), або подільського фосфориту, або хібінського апатитового концентрату.

У всіх випадках додержувано такої методики виготовлення суперфосфату.

У порцелянову чашку вливали сульфатову кислоту наміченої попередю концентрації, дозуючи її за нормою *Грюбера*, або з певним надвишком, або недостатчею проти цієї норми. Чашку ставили на водяний огрівник і повільно всипали до неї безперервною струминою фосфоритове борошно, весь час перемішуючи.

Після того, як усе борошно висипали в чашку з кислотою продовжували перемішувати ще одну хвилину. Потім покривали чашку годинниковим скельцем і залишали на водяному огрівникові приблизно півтори години, після чого суперфосфат підпушували шкляним шпателем, знімали годинникове скельце й залишали суперфосфат на водяному огрівникові достигати ще півгодини.

Після загального двогодинного вистигання суперфосфат переставляли до сушильної шафи, де його висушували до повітряно-сухого стану при температурі 100°C .

Для кожної спроби брали відсіпку борошна 100 г. У кожному суперфосфаті визначали фосфатову кислоту загальну, воднорозчинну й асиміляційну за методом *Памбертона*.

Вологу визначали, висушуючи відсіпку 5 г у сушильній шафі. Кислотність визначали, титруючи водяну витяжку лугом.

Кожного разу провадили дві рівнобіжних спроби.

Розбіжність між рівнобіжними аналізами припускали не більш $0,5\%$.

Спочатку переведено спроби виготовити суперфосфат з самого шигрівського фосфориту.

Як і треба було чекати в цій серії спроб, при всіх варіантах дозування й концентрації сульфатової кислоти, одержуваний суперфосфат мав уміст асиміляційної P_2O_5 нижче від вимог стандарту.

Як видно з таблиці 1. уміст асиміляційної P_2O_5 у суперфосфаті при 15% вологи становив не більш $10,81\%$.

За оптимальну витрату сульфатової кислоти можна вважати розрахункову норму *Грюбера*. Як збільшити дозу сульфатової

Таблиця 1.

Концентрація сульфатової кислоти	50°	45°	30°	50°	50°
Дозування сульфатової кислоти для фосфоритів за нормами Грюбера, для апатитів за стехіометричними нормами на фтор апатит	+ 0°/о	± 0°/о	± 0°/о	+ 5°/о	+ 10°/о
Аналіза суперфосфату на повітряно-суху речовину					
P ₂ O ₅ у відсотках, загальна . . .	11,74	12,5	12,50	11,75	11,85
" " воднорозчинена . . .	9,19	10,07	10,04	9,66	9,90
" " асиміляційна . . .	11,25	11,46	11,03	11,17	11,18
Кислотність у відсотках . . .	6,0	2,62	2,65	2,65	2,95
Волога у відсотках	9,25	9,5	10,1	8,16	6,73
Коефіцієнт розкладання в відсотках	94,25	90,95	90,2	90,64	90,05
Аналіза суперфосфату на безводну речовину					
P ₂ O ₅ у відсотках, загальна . . .	12,93	13,80	13,85	12,85	12,70
" " воднорозчинна . . .	10,02	11,12	11,08	10,60	10,60
" " асиміляційна . . .	12,29	12,63	12,72	12,15	11,35
Аналіза суперфосфату з переобчисленням на 15% вологи					
P ₂ O ₅ у відсотках, загальна . . .	11,04	11,82	11,93	10,80	10,71
" " воднорозчинна . . .	8,60	9,45	9,42	9,01	9,01
" " асиміляційна . . .	10,45	10,74	10,81	10,53	10,97

Примітка. Ці дані — пересічні дані аналіз, які зроблено з точністю до 0,3 — 0,5%. Аналізи з більшою розбіжністю — повторювали.

кислоти проти норм Грюбера на 5—10°/о, коефіцієнт розкладання щигрівського фосфорита збільшується лише на 0,7°/о з 94,25 до 94,95°/о. Для цієї серії спроб характеристичне, те, що замішуючи фосфоритове борошно з сульфатовою кислотою міцністю 50—36°Вé, одержували масу, що відразу густішала¹, а це утруднювало даліше перемішування. Значений факт становить певний інтерес для досліджування.

Тільки вживаючи сульфатову кислоту з концентрацією 30°Вé, пощастило одержати „заміс“ задовільної консистенції. Маса після замішування розтеклася по чашці й мала сметануватий вигляд.

У всіх випадках фізичні властивості одержуваних суперфосфатів були задовільні.

¹ Примітка. Як це спостережали і при Озюмських фосфоритах, див. попередню статтю „Добування суперфосфатів з сумішею високовідсоткових польських фосфоритів та хібінських апатитових концентратів з українськими низьковідсотковими фосфоритами“.

Щоб збільшити вміст асиміляційної P_2O_5 у суперфосфаті до стандартної норми зробили другу серію спроб добування суперфосфату з сумішей щигрівських і подільського фосфоритів у співвідношеннях: 75⁰/₀ щигрівського, 25⁰/₀ подільського фосфориту та 50⁰/₀ щигрівського і 50⁰/₀ подільського. При таких самих співвідношеннях було зроблено спроби також з сумішами щигрівського фосфориту з хібінським апатитовим концентратом.

Результати цих спроб наведено в другій таблиці. Для спроб вживали ті самі подільські фосфорити і хібінські апатитові концентрати, що і для спроб одержання суперфосфату з сумішей цих фосфоритів з озюмськими фосфоритами¹.

Таблиця 2.

(Змішані суперфосфати)

Концентрація сульфатової кислоти	50°Вé			
Дозування сульфатової кислоти	Для фосфоритів за нормами Грюбера для апатитів за стехіометричними нормами, обчисленими на фторapatит			
Склад суміші	Щигрівський фосфорит у % ⁰ / ₀		Щигрівський фосфорит у % ⁰ / ₀	
	Апатит у % ⁰ / ₀		Подільський фосфорит у % ⁰ / ₀	
	75/25	50/50	75/25	50/50
Аналіза суперфосфату на повітряно-суху речовину				
P_2O_5 у відсотках, загальна	16,6	18,65	15,77	17,2
" " воднорозчинна	12,33	14,05	14,16	15,0
" " асиміляційна	13,63	15,03	15,5	16,6
Кислотність у відсотках	8,21	7,02	5,75	5,62
Волога	7,73	7,76	6,47	6,10
Коефіцієнт розкладання	81,0	81,2	98,1	95,7
Аналіза на безводну речовину				
P_2O_5 у відсотках, загальна	18,15	20,39	16,85	18,3
" " воднорозчинна	13,87	15,32	15,4	15,79
" " асиміляційна	14,79	16,52	16,56	17,5
Аналіза суперфосфату з переобчисленням на 15 ⁰ / ₀ вологи				
P_2O_5 у відсотках, загальна	15,48	17,32	14,33	15,9
" " воднорозчинна	11,86	13,16	13,16	13,42
" " асиміляційна	12,61	14,08	14,08	14,87

Примітка Ці дані — пересічні дані 8 аналіз, зроблених з точністю до 0,3—0,5⁰/₀. Аналізи з більшою розбіжністю повторювали.

¹ Див. попередню статтю „Добування суперфосфатів з сумішей високовідсоткових подільських фосфоритів та хібінських апатитових концентратів з українськими низько-відсотковими фосфоритами“. У тій статті наведено аналізи їх та метода одержувати концентрат.

З другої таблиці видно, що суперфосфат, одержуваний з суміші 75% шигрівського фосфорита і 25% подільського фосфорита при концентрації сульфатової кислоти 50 Вé містив асиміляційної P_2O_5 — 16% при задовільних фізичних властивостях і коефіцієнті розкладання 95—96%, цебто продукт відповідав вимогам стандарту.

Децо гірші результати дали спроби з апатитовим концентратом. Процент асиміляційної P_2O_5 становив 13,5—15%, а коефіцієнт розкладання не більше 81%. Можна вважати, що продовжуючи спроби в напрямку збільшення витрати сульфатової кислоти й зменшення її концентрації можна одержати кращі результати.

Висновки

1. За лябораторних умов з шигрівського фосфориту з умістом 17,75% P_2O_5 можна одержати суперфосфат, що містить при 15% вологи, 10,3—10,98% асиміляційної P_2O_5 . Коефіцієнт розкладання становить 90—95%.

2. Коли замішувати борошно з сульфатовою кислотою міцністю 40—50 Вé замішувана маса відразу густішає. Отже, можливість вживати шигрівський фосфорит в чистому вигляді для виробництва суперфосфату сумнівна, бо можна чекати великих труднощів з апаратурного боку (неможливість цілковитого змішування фосфориту з сульфатовою кислотою в казані *Лоренца*, випускання маси, що реагує до вагону *Бескова* тощо).

3. З сумішей шигрівських фосфоритів з подільськими фосфоритами, або хібінськими апатитовими концентратами у співвідношенні 50—75% шигрівських фосфоритів, решта подільські або хібінські апатитові концентрати можна одержати за лябораторних умов суперфосфат з умістом 14—15% асиміляційної P_2O_5 .

Замішувуючи зазначену суміш фосфоритів з сульфатовою кислотою, можна за лябораторних умов одержати суперфосфат більш-менш задовільної консистенції.

Надійшло до редакції
21-VI—1932 р.

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СУПЕРФОСФАТА ИЗ ШИГРОВСКИХ ФОСФОРИТОВ И ИЗ ИХ СМЕСИ С ПОДОЛЬСКИМ ФОСФОРИТОМ И АПАТИТОВЫМ КОНЦЕНТРАТОМ

С. П. Фарашьян и Р. М. Цекиновская

(УкрНИУ, Технологический отдел)

Выводы

На основании проведенных исследований можно установить:

1. В условиях лабораторных исследований из шигровского фосфорита при содержании в нем 17,75% P_2O_5 можно получить суперфосфат при 15% влажности с содержанием 10,3—10,98% усвояемой P_2O_5 ; коэффициент разложения — 90—95%.

2. При замешивании муки с серной кислотой крепостью 40—50°Вé замес сразу загустевает так, что возможность применения одного шигровского фосфорита в суперфосфатном производстве сомнительна, так как можно ожидать большие затруднения аппаратурного порядка (невозможность полного смешения фосфорита с серной кислотой в котле *Лоренца*, спуска реагирующей массы в вагон *Бескоза* и проч).

3. Из смесей шигровского фосфорита с подольскими фосфоритами или апатитовыми концентратами можно получить в условиях лабораторных исследований суперфосфат с содержанием 14—15% усвояемой P_2O_5 при примешивании шигровского фосфорита в количестве 50—75%. При замешивании смесей шигровского фосфорита и подольского или апатитового концентрата с серной кислотой можно получить в лабораторных условиях замес более или менее удовлетворительной консистенции.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА АММОНИЯ ИЗ ГИПСА ДЕЙСТВИЕМ НА НЕГО РАСТВОРА УГЛЕКИСЛОГО АММОНИЯ

И. С. Телетов и А. Д. Велешинец, при участии С. М.
Гуревич, Г. И. Дмитренко и И. А. Рогачева

(УкрНИУ, технологический отдел)

Перспективы развития производства синтетического аммиака на Украине, в связи с имеющимися там же природными залежами гипса выдвигают проблему получения сульфата аммония из гипса как одну из наиболее актуальных проблем туковой промышленности Украины.

Реакция получения сульфата аммония из гипса была изучена разными авторами¹ как на химически чистом гипсе, так и на природных продуктах разного происхождения.

Данная работа имеет целью охватить лишь часть общей проблемы получения сульфата аммония из гипса, а именно изучение взаимодействия гипса с раствором углекислого аммония.

При этом исследовалась зависимость скорости достижения практического равновесия этой реакции и выхода сульфата аммония от таких факторов:

1. Тонина помола гипса.
2. Количественное соотношение реагентов.
3. Концентрация исходного раствора углекислого аммония.
4. Температура реагентов.
5. Влияние первоначальной концентрации сульфата аммония в исходном растворе углекислого аммония (в связи с использованием промывных вод от фильтрования осадка CaCO_3 , содержащих сульфат аммония, для приготовления раствора углекислого аммония).

Аппаратура, анализы, расчеты

По всем перечисленным факторам, кроме температурного, опыты производились в полулитровых бутылках, куда засыпался гипс, наливался раствор углекислого аммония. Герметизи-

¹ Neumann. Zeltschr. f. angewandte. Chemie (1921). 34, 68 и 69, 441 — 42, 445 — 47.

Matignon u Frejacques. Comptes Rendus (1922), 175. 1. 33 — 35 и друг.

Обзор литературы по вопросу получения сульфата аммония из гипса имеется в выпуске № 64 работ научного института по удобрениям.

чески закупоренные бутылки укреплялись в аппарате *Вагнера*, взбалтывавшем реакционные смеси вращением бутылок вокруг горизонтальной оси при помощи мотора.

Перемешивание смеси на этом аппарате могло регулироваться реостатом и число оборотов определялось счетчиком „Рекорд“.

По окончании реакции жидкость отфильтровывалась через складчатый фильтр, осадок дробно промывался всегда одним и тем же количеством воды (600 см^3) ¹ и основной фильтрат вместе с промывными водами для получения удобных для анализов концентраций соответственно разбавлялся.

$\%$ использования аммиака, введенного в углекислом аммонии, и SO_3 , введенного с гипсом, количество и концентрация образовавшегося сульфата аммония определялась двумя контролирующими друг друга методами.

По одному из них определялся объемным путем ² аммиак, связанный с SO_3 , а отсюда вычислялся $\%$ его использования и количество и концентрация сульфата аммония; кроме того, делались перерасчеты для определения эквивалента SO_3 и $\%$ его использования.

По другому — определяли SO_3 , перешедший в раствор и связанный в нем как с аммиаком, так и с кальцием. Одновременно определялся объемным путем кальций ³ в фильтрате и вычисленный для него эквивалент SO_3 вычитался из общего количества SO_3 , найденного в фильтрате.

Таким образом, получали количество SO_3 , связанного с аммиаком. Как и в первом методе, делались расчеты для определения $\%$ использования SO_3 , аммиака, выхода и концентрации сульфата аммония.

Для определения SO_3 метод хлористого бария нам казался очень длительным, так как предстояло сделать несколько сот анализов. Из объемных был испробован метод *Andrews'a* видоизмененный *А. Комаровским* ⁴, при чем около 50-ти произведенных анализов во всех случаях дали разню пониженные результаты, поэтому этот метод был оставлен.

После соответственной проверки, мы остановились на методе *F. Raschig'a* ⁵ так наз. „бензидиновом“ методе. Этот способ достаточно быстрый и точный.

Приводим данные по анализу химически чистого сульфата аммония по вышеуказанным способам:

¹ Было установлено, что таким путем весь сульфат аммония вымывался из шлама CaCO_3 .

² *Dr. Werner Selke. Chemiker Zeitung* Nr 14/15, 83, (1926). Труды Научного Института по удобрениям, вып. № 64, 29.

³ Тредвел, том 2, книга 2, изд. ГИЗ'а (1930) 95.

⁴ Там же стр. 189 — 192.

⁵ Там же стр. 187 — 189.

	I	II	Теорети- чески
SO ₃ по Andrews'y	51,83 ⁰ / ₀	—	60,59 ⁰ / ₀
SO ₃ по Rashig'y	—	60,31 ⁰ / ₀	—
NH ₃ по Selke	26,98 „	26,04 „	25,78 „
	78,81 „	86,35 „	86,37 „

Приведенные анализы не являются единичными и представляют собой результаты ряда сравнительных анализов. Некоторые отклонения в методах Raschig'a и Selke в применении их к анализу смеси (в нашей работе) (NH₄)₂SO₄ + (NH₄)₂CO₃ + CaSO₄ против теоретических % в дальнейшем почти всегда сохраняли свой характер: результаты по SO₃ были несколько ниже результатов вычисленных по аммиаку. Однако, противоположные отклонения могли дать в среднем результат достаточно близкий к истинному.

Для упрощения расчетов по анализам и поставкам опытов были применены формулы, полученные путем простых математических манипуляций.

Формулы для расчетов по аммиаку

При замешивании исходных реагентов объем стехиометрических количеств раствора углекислого аммония определяется по формулам I и II

$$V = 0,00250 \frac{a \cdot b}{T_{(NH_4)_2CO_3/NH_3}} \dots \dots \dots I$$

где „V“ см³ стехиометрического количества раствора углекислого аммония для „a“ г гипса, содержащего в себе „b“ % CaSO₄,

T_{(NH₄)₂CO₃/NH₃ — титр (NH₄)₂CO₃ по NH₃}

$$V = 0,00425 \frac{a \cdot b}{T_{(NH_4)_2CO_3/NH_3}} \dots \dots \dots II$$

где „V“, „a“ — тоже, что и в I, „b“ % SO₃ в гипсе.

При анализе конечного продукта — фильтрата, содержащего непрореагировавший углекислый аммоний и полученный сульфат аммоний, — % использования аммиака и SO₃, введенных с исходными продуктами, а также концентрация конечного продукта определялась по формулам VI, VII, VIII и имеющим вспомогательное значение формулам III, IV, V.

$$n = 0,467 \cdot T_{HCl} \cdot a, \dots \dots \dots III$$

где „n“ г аммиака „свободного“, „a“ см³ солян. к-ты, употребленной для титрования, T_{HCl} — титр соляной кислоты

$$n_1 = 0,42569 T_{NaOH} \cdot b, \dots \dots \dots IV$$

где „ n_1 “ г аммиака „свободного“¹ и связанного, „ b “ см³ едкого натра употребленного для титрования, T_{NaOH} — титр едкого натра

$$p = (n - n_1) \cdot \frac{l}{m} \dots \dots \dots \text{V}$$

где „ p “ г аммиака, связанного с „SO₃“ в „ l “ см³ испытуемого раствора, „ n “, и „ n_1 “ (смотри III и IV), „ m “ см³ раствора, взятого для анализа, из общего количества раствора „ l “ см³

$$X = \frac{100p}{N} \dots \dots \dots \text{VI}$$

где „ X “ — % использования аммиака, введенного в количестве „ N “ г в углекислом аммонии „ p “ из V.

$$X_1 = 235,058 \frac{P}{B} \dots \dots \dots \text{VII}$$

где „ X_1 “ — % использования „SO₃“, введенного в количестве „ B “ г с гипсом, „ P “ из V

$$C = 387,957 \cdot \frac{P}{L} \dots \dots \dots \text{VIII}$$

где „ C “ концентрация сульфата аммония (г сухого сульфата аммония в 100 см³ основного фильтрата), „ p “ г аммиака, связанного с „SO₃“ (формула V) в „ L “ см³ основного фильтрата.

Формулы для расчетов по SO₃

Здесь порядок формул тот же, что и в вышеприведенных

$$D = 2,35058 T_{(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3/\text{NH}_3} \dots \dots \dots \text{IX}$$

где „ D “ г стехиометрического количества гипса для „ b “ см³ углекислого аммония с титром по аммиаку — $T_{(\text{NH}_3)_2\text{CO}_3/\text{NH}_3}$

$$S = 11,13365 \cdot \frac{m}{q} \cdot C \dots \dots \dots \text{X}$$

где „ S “ см³ бензидина, нужного для осаждения „SO₃“, заключающегося в „ m “ см³, взятых пипеткой из раствора сульфата аммония „ C “ — той концентрации в ‰‰ разбавленного в q раз.

По Raschig'у для осаждения 0,1 г серной кислоты надо брать 150 см³ раствора бензидина специального приготовления. Формула X указанное соотношение пересчитывает на сульфат аммония любой концентрации и устанавливает зависимость

¹ „Свободным“ аммиаком называем аммиак в углекислом аммонии.

между разбавлением раствора сульфата аммония в „*q*“ раз, объемом пипетки „*m*“, которой отбирают пробу из разбавленного раствора для анализа и объемом „*S*“ см³ бензидина для достижения полноты осаждения. Концентрация сульфата аммония „*C*“ заранее определяется по формуле VIII. Указанная зависимость для пипетки в 10 см³ нами вычислена и представляется ниже графиками, которыми и можно пользоваться при определении SO₃ по методу Raschig'a для выбора величин „*q*“ и „*S*“ (рис. 1).

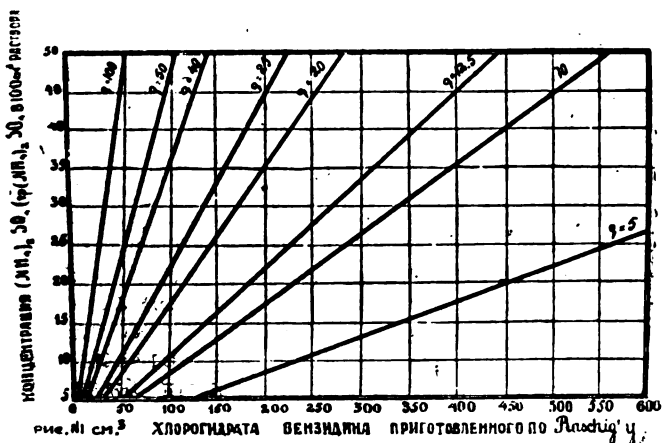


Рис. 1.

При титровании сернокислого бензидина для вычислений пользовались формулой:

$$b = 1,00062 T_{\text{NaOH}} \cdot a \cdot \frac{l}{m}, \dots \dots \dots \text{XI}$$

где „*b*“ г „SO₃“ в „*l*“ см³ раствора, из которого взято для анализа „*m*“ см³, „*a*“ см³ едкого натра, T_{NaOH} — титр едкого натра

$$g = 2,50438 \frac{T_{\text{KMnO}_4} \cdot a \cdot l}{m} \dots \dots \dots \text{XII}$$

где „*a*“ см³ KMnO₄, „*g*“ г кальция в „*l*“ см³ раствора, из которого взято для анализа „*m*“ см³, T_{KMnO₄} — титр перманганата калия по кислороду:

$$V = 1,99825 \cdot g, \dots \dots \dots \text{XIII}$$

где „*y*“ г „SO₃“ эквивалентное „*g*“ г кальция.

$$X = \frac{10000}{d \cdot p} (b - y), \dots \dots \dots \text{XIV}$$

где „X“ % использования „SO₃“ введенного „d“ г гипса, содержащего „p“ % SO₃ „b“ г SO₃ общее во всем фильтрате, „y“ г SO₃, эквивалентное кальцию в том же фильтрате.

$$X = 42,542 \frac{b-y}{T_{(NH_3),CO_2,NH_3} V}, \dots \dots \dots XV$$

где „X“ % использования аммиака в „V“ см³ углекислого аммония, титр которого по аммиаку равен T_{(NH₃),CO₂,NH₃ „b“, „y“ — значение по формуле XIV.}

$$C = 165,045 \cdot \frac{\theta-y}{L} \dots \dots \dots XIV$$

где концентрация сульфата аммония „C“ (г сухого сульфата аммония в 100 см³ раствора), (θ — y) г SO₃ (см. XIV) связанного с аммиаком в „L“ см³ основного фильтрата.

Анализ гипса

Гипс, полученный в размолотом виде, представлял из себя по внешнему виду однородный, белый, довольно тонкий порошок. Нами был произведен разсев его через набор сит для определения в нем соотношения различных тоний помола. В таблице 1 мы имеем разсев, произведенный через набор сит, которыми располагала лаборатория, и в которых число отверстий на линейный см¹ приближенно нами было определено посредством лупы.

Таблица 1

Между ситами №№ (штамп на сите)	Просев		Вес фракции в г	% ^{0/0}
	Через сито	На сито		
	С числом отверстий на линейный см			
— — 24	—	8	104,81	13,23
24 — 36	8	15	101,05	12,75
38 — 4	15	26	72,25	9,12
4 — 5	26	29	9,03	1,14
5 — 9	29	40	67,55	8,52
9 — —	40	—	437,66	55,24
			792,35	100

Фракция, прошедшая через сито № 9, просеивалась в дальнейшем через точно маркированные сита в 70, 80, 100 отверстий на линейный сантиметр, при чем более половины ее прошло через сито в 100 отверстий.

¹ Т. е. число отверстий сита отсчитывалось по длине в один сантиметр.

Можно принять что главной составной частью присланного гипса являются фракции, прошедшие через сито с 29 отверстиями на линейный сантиметр, составляющие — 63,76% и заключающие в себе около 30% зерен, прошедшие через сито 100 отверстий на линейный см. В дальнейших опытах применялся преимущественно гипс, просеянный через сито с 29 отверстиями. Удельный вес такого отсева гипса был равен 2,225.

Химический анализ этого гипса показал, что мы имеем дело с высококачественным дигидратом следующего состава:

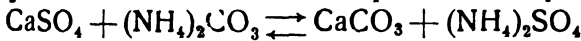
	Определено	Теоретически
H ₂ O	21,11 ⁰ / ₁₀₀	20,93 ⁰ / ₁₀₀
CaO	32,95 ⁰ / ₁₀₀	32,57 ⁰ / ₁₀₀
SO ₃	45,04 ⁰ / ₁₀₀	46,50 ⁰ / ₁₀₀
нерастворимый остаток .	0,16 ⁰ / ₁₀₀	—
	<hr/> 99,26 ⁰ / ₁₀₀	<hr/> 100 ⁰ / ₁₀₀

Были установлены следы магния и хлора.

Гипс сохранялся в банках с притертой пробкой для предохранения от изменений в его составе.

Ориентировочные опыты

Для получения примерных цифр выхода сульфата аммония и времени, нужного для достижения практически равновесия



было поставлено несколько серий опытов, причем условия внутри каждой серии были одинаковы, отдельные же серии различались между собой в условиях постановки, причем температура колебалась в пределах 17° — 25°, брали различный избыток гипса заводского помола или специального рассева, концентрация углекислого аммония бралась от 4% до 6% по аммиаку.

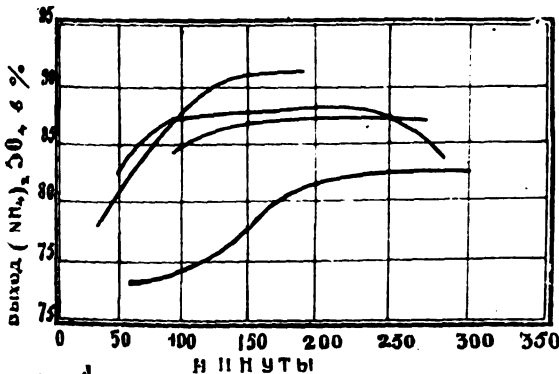


рис. 2 ориентировочные опыты

Рис. 2.

Каждая серия опытов имела по 5—6 герметически закрытых сосудов, в которых через последовательно одинаковые промежутки времени определялась степень перехода гипса в сульфат аммония. На рис. 2 представлены кривые 4-х серий опытов, из которых мы видим, что максимальный выход сульфата аммония лежит в пределах

которых через последовательно одинаковые промежутки времени определялась степень перехода гипса в сульфат аммония. На рис. 2 представлены кривые 4-х серий опытов, из которых мы видим, что максимальный выход сульфата аммония лежит в пределах

90% и даже несколько более, при наступлении практического равновесия реакции за время в пределах 100—180 минут.

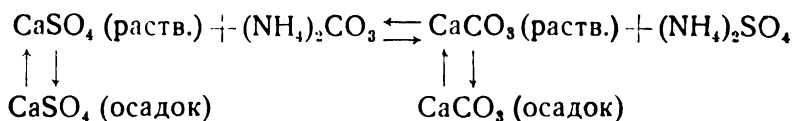
Эти результаты дали нам ориентировку в последующих опытах, так что в тех случаях, где нужно было достичь равновесного состояния, мы реакцию продолжали 180 минут.

Фактор — тонина помола гипса

Скорость гетерогенного процесса, при всех прочих равных условиях, зависит от скорости растворения твердой фазы, а значит и от величины зерен ее, следовательно, от величины ее удельной поверхности.

В то время, как концентрация раствора гипса, по мере его превращения по реакции, все время понижается, твердый гипс, в зависимости от величины диаметра своих зерен с различной скоростью восстанавливает эту концентрацию, переходя в раствор.

Чем мельче частицы гипса, а значит более его удельная поверхность, тем ближе в каждый данный момент концентрация растворенного гипса к состоянию насыщения, в момент же равновесия



или через некоторый промежуток времени после него растворы всех тонин гипса достигают одинаковой концентрации, именно концентрации насыщения.

Поэтому, чем ближе мы будем доводить реакцию к состоянию равновесия, тем меньше выявит себя влияние тонины гипса на скорость реакции. Как показывает рисунок 2, равновесие устанавливается не более чем через 3 часа взбалтывания реакционной смеси; поэтому для обнаружения эффекта в исследовании фактора тонины, можно прекращать реакцию значительно ранее 3-х часов.

Таблица 2

ВЛИЯНИЕ ТОНИНЫ ПОМОЛА ГИПСА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

I.						
Тонина гипса (число отверстий в сите на см)	16—29	29—40	40—47	47—70	70—80	80—100
Введено гипса (+10% от стех. нормы) г .	пятьдесят шесть во всех случаях					
Введено углекислого аммония см ³	сто сорок пять					

Концентрация углекислого аммония по аммиаку в %	6,79 во всех случ.					
Продолжительность взаимодействия в мин.	180 " " "					
Температ. среды °С	19 " " "					
Число оборотов аппарата в мин.	60 " " "					
II.						
Введено аммиака г	9,84840 во всех случаях					
Определено аммиака связанного с SO ₃ г	8,4900	8,77350	8,84400	8,76150	8,76600	8,79450
% использования аммиака	87,82	89,09	89,80	88,96	89,01	89,30
III.						
Введено SO ₃ г	25,22240 во всех случаях					
Определено SO ₃ связан. с аммиаком г	20,33043	20,62308	20,78879	20,59487	20,60545	20,67244
% использован. SO ₃	80,60	81,78	82,42	81,65	81,70	81,96
IV.						
Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ раствора)	23,14	23,47	23,67	23,44	23,45	23,53

Таблица 3

ВЛИЯНИЕ ТОНИНЫ ПОМОЛА ГИПСА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

I.			
Тонина гипса (число отверстий в сите на см)	15—29	40—47	47—70
Введено гипса (минус 10% от стехиом. нормы)	70	70	70
Введено углекисл. аммония см ³	220	220	220
Концентрация углекислого аммония по аммиаку в %	6,79	6,79	6,79
Продолжительность взаимодействия реагентов в мин.	сто восемьдесят		
Температура среды °С	17	17	17
Число оборотов аппарата в мин.	шестьдесят		

II.			
Введено аммиака г	14,94240 во всех случаях		
Определено аммиака связанного с SO ₃ г .	12,58050	12,90000	12,99000
% использования аммиака	84,19	86,33	86,93
III.			
Введено SO ₃ г	31,52800 во всех случаях		
Определено SO ₃ связан. с аммиаком г .	29,57185	30,32287	30,53442
% использования SO ₃	93,80	96,18	96,85
IV.			
Концентрация сульфата аммон. (г соли в 100 см ³ раствора)	22,18	22,75	22,91

Таблица 4

ВЛИЯНИЕ ТОНИНЫ ПОМОЛА ГИПСА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

I.					
Тонина гипса (число отверстий на см)	8—15	15—30	30—40	40—70	70—100
Введено гипса (10% от стехиомет. нормы) г	тридцать восемь во всех случаях				
Введено углекисл. аммон. см ³ .	сто во всех случаях				
Аммония по аммиаку в % ^{0/0} .	6,93	"	"	"	"
Продолжительность взаимодействия реагентов мин. .	т р и д ц а т ь				
Температура среды °С	д в а д ц а т ь д в а				
Число оборотов аппарата в мин.	п я т ь д е с я т п я т ь				
II.					
Введено аммиака г	6,93400 во всех случаях				
Определено аммиака связан. с SO ₃	4,21500	5,74700	6,46500	6,57600	6,57400
% ^{0/0} использования аммиака . .	60,79	82,88	93,24	94,84	94,81
III.					
Введено SO ₃ г	17,11520 во всех случаях				
Определено SO ₃ связанного с аммиаком г	9,90769	13,50878	15,19650	15,45741	15,45271
% ^{0/0} использования SO ₃	57,89	78,93	88,79	90,31	90,29
IV.					
Концентрация сульфата аммония в % ^{0/0}	16,30	22,30	25,08	25,51	25,50

По фактору тонины помола было поставлено 3 опыта, два при 3-х часах взаимодействия (таблицы 2 и 3) и один при 30 мин. (таблица 4). Как указанные таблицы 2, 3, 4, так и дальнейшие такие же являются сводными таблицами по каждой серии опытов, и имеют под знаком „I“ условия постановки опытов, „II“—анализы по аммиаку, „III“—анализы по SO_4 , „IV“—концентрацию полученного сульфата аммония (г соли в 100 см^3 раствора).

В первых двух опытах за одно и то же время состояние равновесия было достигнуто при всех тонинах помола, за исключением наиболее грубого (20—30 отв.), в последнем же

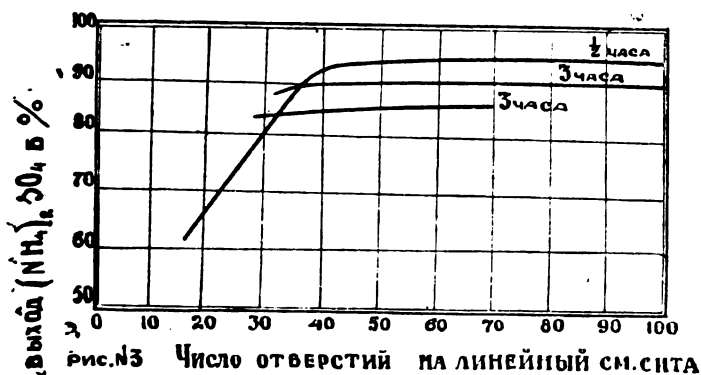


Рис. 3.

опыте, как показывает кривая на рис. 3, влияние тонины резко сказывается на скорости реакции, достигая предельной величины при 40—50 отв. в сите на линейный см .

Таким образом, гипс просеянный через сито в 1600 отв. на см^2 в условиях опыта, приведенного в таблице 4, дает практически предельный выход сульфата аммония и применение более тонкого помола гипса не дает дополнительного эффекта.

Ниже приводим дополнительно к таблице 4 таблицу 5, в которой сопоставлены приблизительно вычисленные средние диаметры различных тонин гипса, соответственные удельные поверхности его и выходы сульфата аммония за время реакции в 3 часа.

Зависимость выхода сульфата аммония от удельной поверхности гипса.

Как видно из таблиц 4 и 5 при тонине помола гипса меньшей 30—40 отверстий на линейный сантиметр скорость реакции довольно значительно замедляется. При тонине помола 40—70 отверстий на линейный сантиметр практически наступает предел ускорения реакции.

Таблица 5

№ сосуда	Средний диаметр зерна гипса в мм	Поверхность одного г гипса		Выход сульфата аммония	
		см ²	относ. %	вес %	относ. %
I	0,8695	0,310	100	60,79	100
II	0,4347	0,620	200,00	82,88	136,34
III	0,1857	0,944	304,52	93,44	153,38
IV	0,1818	1,483	478,39	94,84	156,01
V	0,1176	2,289	739,68	94,81	155,96

Количественные соотношения реагентов

Избыток или недостаток одного из компонентов реакции против стехиометрических норм может повлиять на процент использования исходных веществ. Нам надо взять несколько значений отклонения одного из реагентов от стехиометрических норм, положительных и отрицательных, считая предельными те значения, когда превышение их уже не вызывает дополнительного эффекта в использовании исходных веществ.

По фактору количественных соотношений мы брали для аммиака 5 значений; +10% — +5%, 0% — 5% и —10% против стехиометрических норм. Было поставлено два опыта, давших тождественные результаты, вследствие чего приводим данные одного опыта (таблица 6).

Таблица 6

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ СООТНОШЕНИЙ РЕАГЕНТОВ НА % ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

I.					
Введено аммиака по отношению к гипсу %	+ 11,1	+ 5,26	— 0,10	— 4,76	— 9,16
Концентрация углекислого аммония по аммиаку %	12,7028 во всех случаях				
Введено углекислого аммония см ³	сто во всех случаях				
Введено гипса г	59,65	62,93	66,36	69,61	72,92
Тонна помол	просеян через сито с 29 отверстиями на см.				

Продолжительность взаимодействий мин. сто восемьдесят
 Температура реагентов °С. двадцать два
 Число оборотов аппарата в мин. пятьдесят

II.

Введено аммиака г. 12,7028 во всех случаях

Определено аммиака связанного с SO ₃ г.	11,15160	11,45166	11,90900	11,94830	11,91820
% использования аммиака введенного	87,79	90,15	93,75	94,06	93,82

III.

Введено SO ₃ г.	26,87086	28,36619	29,88854	31,35234	32,81317
Определено SO ₃ связанного с аммиаком г.	26,21273	26,91813	27,99306	28,08514	28,01468
% использов. SO ₃ введенного г.	97,55	94,90	93,66	89,58	85,30

IV.

Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ растр.)	43,26	44,43	46,20	46,35	46,24
---	-------	-------	-------	-------	-------

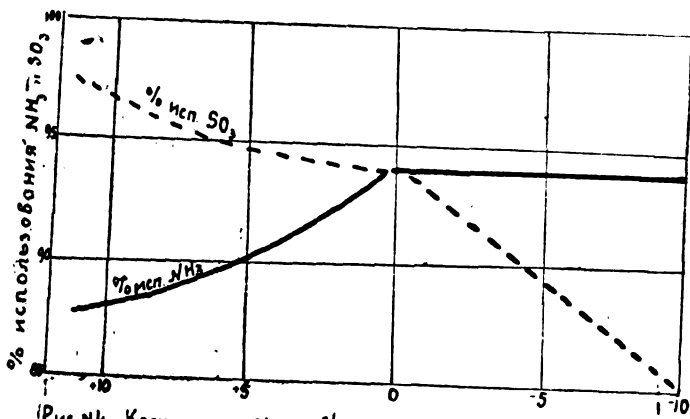


Рис. 4.

На рис. 4 сплошными линиями изображены % использования введенного аммиака, пунктирными же линиями — процент использования SO₃. В стехиометрической точке эти проценты совпадают и достигают наибольшей одновременной величины для аммиака и гипса — 93,6%.

Вправо от этой точки при недостатке аммиака, и что то же, при избытке гипса, процент использования аммиака все время остается на уровне стехиометрической точки, процент же использования введенного гипса непрерывно понижается и достигает 85,3% против имевших место 93,6% при стехиометрической норме.

Таким образом, избыток гипса против стехиометрической нормы не дает положительного эффекта, и вправо от стехиометрической точки нам не приходится искать оптимальных количественных соотношений компонентов реакции.

Влево же от этой точки, с повышением избытка аммиака, неуклонно растет процент использования SO_2 , достигая 97,55%, т. е. наступает почти полное превращение гипса. Одновременно снижается % использования введенного аммиака с 93,6% до 87,79%.

Полученные результаты дают материал для суждения об оптимальных количественных соотношениях, окончательный выбор которых, конечно, обусловится экономикой производства. Повидимому, аммиак как более дорогое сырье, сыграет в этом выборе решающую роль и тогда оптимальными будут стехиометрические количества.

Для иллюстрации выходов сульфата аммония, приводим ниже таблицу 7, где расчет ведется на 100 весовых единиц исходного углекислого аммония.

Таблица 7

Реагенты	Количества аммиака против стехиометрич. норм				
	+ 10%	+ 5%	0%	- 5%	- 10%
Исходные продукты					
Углекислый аммоний	100	100	100	100	100
Гипс	166,5	175,77	185,21	194,28	203,52
Полученные продукты					
Сульфат. аммония	120,73	124,0	128,94	129,36	129,05
Углекисл. аммония	12,22	9,85	6,25	5,94	6,17
Гипс	0,89	2,09	4,63	5,16	5,64
Ш л а м					
Углекисл. кальций	91,46	93,92	97,66	97,99	97,74
Гипс	3,21	6,89	7,12	15,07	24,88
Примеси	1,45	1,51	1,56	1,56	1,56

Разница в весе исходных и конечных продуктов будет балансироваться весом кристаллизационной воды превращенного гипса, в табл. не помещенной.

Может иметь некоторое значение для производства факт уменьшения примеси гипса в растворе сульфата аммония при избытке углекислого аммония. Как видно из таблицы, при стехиометрической норме углекислого аммония содержание гипса в растворе составляет 4,63 части на 128,94 части сульфата аммония; при избытке углекислого аммония 5⁰/₀ против стехиометрической нормы содержание гипса в растворе понижается до 2,09 частей на 124 части сульфата аммония, а при избытке углекислого аммония в 10⁰/₀ понижается до 0,89 частей гипса на 120,73 части сульфата аммония.

Концентрация исходного раствора

Фильтрат, содержащий в себе сульфат аммония, может быть различной концентрации в зависимости от концентрации исходных растворов.

Для установления этой зависимости, а также влияния концентрации исходного раствора на выход сульфата аммония нами было поставлено две серии опытов, при некотором избытке гипса (3—3,5⁰/₀), при чем исходный раствор углекислого аммония имел, примерно, такие концентрации по аммиаку: 5⁰/₀, 8⁰/₀, 10⁰/₀, 13⁰/₀ и 17⁰/₀.

Время взаимодействия — 90 минут, как показывают дальнейшие исследования по фактору температуры, было достаточно для достижения состояния равновесия. Приводим данные постановки и анализа одного из опытов (таблица 8).

Таблица 8

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИСХОДНОГО РАСТВОРА УГЛЕКИСЛОГО АММОНИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИЮ И ВЫХОД СУЛЬФАТА АММОНИЯ

I.					
Концентрация углекислого аммония по аммиаку . . . ⁰ / ₀	4,909	7,829	10,792	13,669	17,838
Введено углекислого аммония см ³	с т о в о в с е х с л у ч а я х				
Введено гипса (+ 3 — 3,5 ⁰ / ₀ от стехиом. нормы) г	26,5	42,0	58,0	73,5	96,0
Тонина гипса	просеян через сито с 29 отв. на см				
Продолжительность взаимодействия мин.	Девяносто				
Температура среды °С	Двадцать два				
Число оборотов аппарата в мин.	Пятьдесят				

II.				
Введено аммиака г	4,9091	7,829	10,792	13,669
Определено аммиака связанного с SO ₃	4,598	7,396	10,339	13,077
% использования аммиака . .	93,66	94,47	95,80	95,67
III.				
Введено SO ₃ г	11,93560	18,91680	26,12320	33,10440
Определено SO ₃ связанного с аммиаком г	10,80797	17,38489	24,30265	30,73853
% использования SO ₃	90,55	91,90	93,03	92,85
IV.				
Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ раствора)	17,84	28,69	40,11	50,73

Выпали кристаллы сульфата аммония

Как показывает рис. 5, концентрация сульфата аммония увеличивается пропорционально возрастанию концентрации амми-

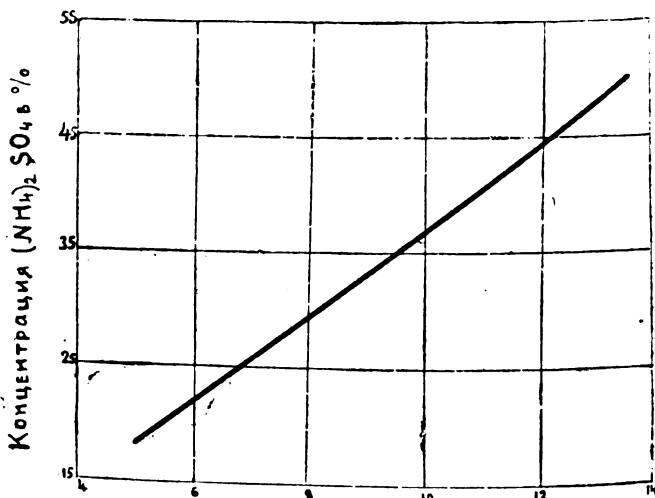


Рис. 5. Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по NH_3 .

Рис. 5.

ака в исходном растворе, и при 13,67%—последнего концентрация сульфата аммония достигает состояния насыщения (при 22° растворимость сульфата аммония приблизительно 53 г на 100 см³ раствора). Применение 17,8% аммиака уже вызвало выпадение кристаллов сульфата аммония.

Как показывает таблица 8, с повышением концентрации аммиака несколько возрастает выход сульфата аммония, ниже приводим небольшую табличку, иллюстрирующую влияние концентрации углекислого аммония на выход сульфата аммония.

Концентрация исходного раствора по аммиаку	% использования введенного аммиака
4,909%	93,66
7,829 „	94,47
10,792 „	95,80
13,669 „	95,67

Столь незначительное повышение выхода от увеличения концентрации, конечно, практического значения иметь не может.

Опыты по другим факторам где применялись разные концентрации аммиака в исходных растворах, подтверждают данные опыта таблицы 8. Несмотря на некоторое неравенство условий постановки опытов, как то: различная тонина помола гипса, температура, количественное соотношение реагентов, для иллюстрации фактора концентрации приводимые данные (таблица 9) все же дают вполне приемлемые результаты.

Таблица 9.

№ опыта	°C	Концентрация углекислого аммония по аммиаку в исходном растворе	Концентрация сульфата аммония (г сухого вещества в 100 см ³ раствора)
8	17	4,19%	13,36%
5	27	4,22 „	13,57 „
4	25	4,23 „	13,59 „
3	26	5,61 „	17,68 „
9	19	6,79 „	23,50 „
17	22	6,93 „	25,50 „
19	19	12,70 „	45,12 „
15	40	13,79 „	50,70 „

Беря в основу высказанное выше соображение, на основании результатов опытов, приведенных здесь, мы можем считать оптимальной концентрацию исходного раствора по аммиаку, лежащую в пределах 13—14%, которая соответствует почти насыщенному раствору сульфата аммония с содержанием 48—51 г соли в 100 см³ раствора.

Температура реагентов

Повышение скорости реакции с ростом температуры реагентов в нашей реакции повидимому имеет предел, так как растворимость гипса растет до 40°, далее же она уже понижается.

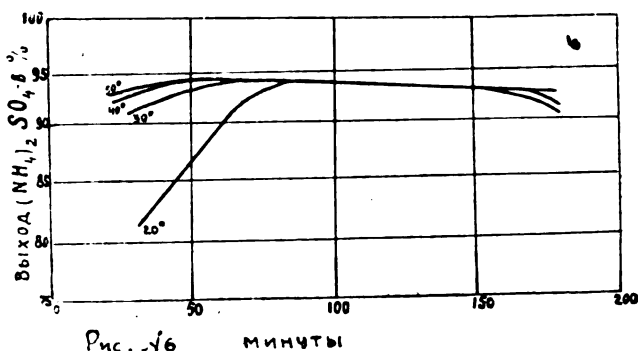


Рис. 6.

Это соображение, а также и литературные данные¹ позволили нам ограничиться проведением опытов при 20° (таблица 10), 30° (таблица 11), 40° (таблица 12) и 50° (таблица 13). Реакционная смесь помещалась в круглодонные колбы (плоскодонные и Эрленмейеровские разрывались) герметически закупоренные, которые механически взбалтывались в термостате в горизонтальном направлении. Во всех опытах брали 5% избыток гипса, концентрацию углекислого аммония 13,7—13,8% по аммиаку, время взаимодействия в опытах (табл. 10, 11), 30, 60, 90, 120, 150 и 180 минут, в опытах табл. 12—13 — кратное 20 минутам, с предельным временем 180 минут. Таким образом по кривой скорости реакции в опытах табл. 10 и 11 мы должны были получить по 6 точек, и в опытах табл. 12 и 13 по 9 точек. На рис. 6 кривые иллюстрируют для температур 20°, 30°, 40° и 50° выход сульфата аммония в зависимости от времени взаимодействия.

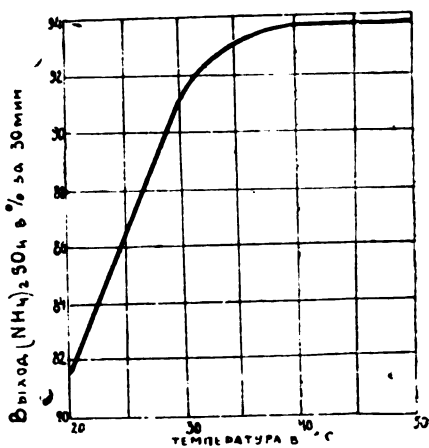


Рис. 7.

¹ Neumann. Там же.

В условиях производства лабораторных опытов равновесие практически достигнуто:

- при 20° — за 90 мин.
- „ 30° — за 60 „
- „ 40° — за 40 „
- „ 50° — за 40 „

Абсолютная цифра выхода сульфата аммония в момент равновесия находится на уровне максимальных выходов других

Таблица 10

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

I.	двадцать во всех случаях					
	30	60	90	120	150	180
Температура термостата в °C						
Продолжительность взаимодействия мин.						
Концентрация углекисл. аммон. по аммиаку в %	13,867					
Введено углекисл. аммония см ³	сто во всех случаях					
Введено гипса (+ 5% избытка от стех. нормы) г	семьдесят пять					
Тонина гипса	просеян через сито с 29 отверст. на см.					
II.						
Введено аммиака г	13,867	во всех случаях				
Определено аммиака связан. с SO ₃ г	11,29400	12,54300	13,07200	12,98600	12,89900	12,8800
% использования аммиака	81,45	90,45	94,27	93,65	93,02	92,95
III.						
Введено SO ₃ г	33,78000	во всех случаях				
Определено SO ₃ связанного с аммиаком г	26,54745	29,48332	30,72678	30,52463	30,32013	30,28017
% использования SO ₃	78,59	87,28	90,96	90,36	89,76	89,64
IV.						
Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ раствора)	43,82	48,66	50,71	50,38	50,04	50,38

Таблица 11

I.						
Температура термостата °С	30	во всех случаях				
Продолжительность взаимодействия мин.	30	60	90	120	150	180
Концентрация углекисл. аммон. по аммиаку в %/о	13,867	во всех случаях				
Введено углекисл. аммония см ³	100	"	"	"	"	"
Введено гипса (+5°о) г	70	"	"	"	"	"
Тонина гипса	просеян через сито с 29 отв. на см					
II.						
Введено аммиака г	13,867	во всех случаях				
Определение аммиака связанного с SO ₂ г	12,694	13,028	13,011	12,999	13,018	12,615
% использования аммиака	91,54	93,95	93,83	93,74	93,88	90,97
III.						
Введено SO ₂ г	33,78000	во всех случаях				
Определено SO ₂ связанного с аммиаком г	29,83826	30,62336	30,58340	30,55519	30,59985	29,65257
% использования SO ₂	88,33	90,66	90,54	90,45	90,59	87,78
IV.						
Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ раствора)	49,25	50,54	50,48	50,43	50,50	48,94

опытов, где гипс был в избытке, и равняется в среднем 94,3% для всех упомянутых температур. Уже при 30 минутах взаимодействия, как показывает рис. 7, скорость реакции, возрастающая с повышением температуры от 20° до 40°, остается без изменения при 50°. опыты таблицы 10—13 показывают, что оптимальная температура данной реакции находится около 40°, и дальнейшее повышение ее не увеличивает скорости реакции.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

I.

Температура термостата °С	40	60	80	100	120	140	160	180
Продолжительн. взаимодействия м.	во всех случаях							
Концентрация углекисл. аммония по аммиаку в %/о	40	60	80	100	120	140	160	180
Введено угл. аммон. см ³	13,786							
Введено гипса (+ 5%/о) г	100							
Тонина гипса	75							

Просеян через сито с 29 отверстиями на см

II.

Введено аммиака г	13,786	во всех случаях						
Определ. аммиак. связан. г	13,069	12,822	12,897	12,872	12,860	12,869	12,869	12,803
% использован. аммиака	94,80	93,01	93,55	93,37	93,28	93,35	93,49	92,87

III.

Введено SO ₃ г	33,78000	во всех случаях						
Определ. связан. с аммиак. SO ₃ г	29,97460	30,71973	30,13914	30,31543	30,22846	30,24961	30,29663	30,09148
% использования SO ₃	88,73	90,94	89,22	89,74	89,60	89,49	89,69	89,09

IV.

Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ раствора)	49,47	49,74	50,03	49,94	49,89	49,93	50,00	49,67
---	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Таблица 13

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ

	во всех случаях									
	50	40	60	80	100	120	140	160	180	
I.										
Температура термостата °С	50	во всех случаях								
Продолжительн. взаимодействия м.	20	40	60	80	100	120	140	160	180	
Концентрация углекислого аммония по аммиаку в %/о	13,786									
Введено углек. аммония см ³	100									
Введено гипса (+,5%) г	75									
Тонина гипса	Просеян через сито с 29 отверстиями на см									
II.										
Введено аммиака г	13,786									
Определ. аммиака связ. с SO ₃ г	12,846									
% использования аммиака	93,18	12,983	12,872	12,971	12,854	12,862	12,842	12,853	12,622	
		94,18	93,37	94,09	93,24	93,30	93,15	93,23	91,56	
III.										
Введено SO ₂ г	33,78000									
Определ. SO ₃ связ. с аммиаком г	30,19555									
% использования SO ₃	89,39	30,51758	30,25667	30,48937	30,21436	30,23316	30,18615	30,21.00	30,6690	
		90,34	89,57	90,26	89,44	89,50	89,36	89,41	87,83	
IV.										
Концентрация сульфата аммония (г соли в 100 см ³ раствора)	49,84	50,37	49,94	50,32	49,87	49,90	49,82	49,86	48,97	

Влияние первоначальной концентрации сульфата аммония в исходном растворе углекислого аммония.

При производстве сульфата аммония из гипса предполагается промывные воды, получаемые от промывки шлама CaCO_3 и содержащие некоторое количество сульфата аммония, использовать для приготовления раствора углекислого аммония.

В связи с указанным обстоятельством необходимо было установить значение примеси сульфата аммония в исходном растворе углекислого аммония.

Для выяснения этого нами было поставлено две серии опытов (см. таблицу 14), где, при всех прочих равных условиях в каждой серии опытов были взяты примеси примерно в 5%, 10%, 20% и 0% сульфата аммония от веса сухого углекислого аммония, участвовавшего в реакции. Примешиваемый сульфат аммония, предварительно был подвергнут анализу и вводился в реакцию в виде растворенным. Введенные его количества, конечно, отсчитывались от валового выхода сульфата аммония.

Как показывают кривые на рис. 8, оба опыта дают сходные результаты. При 3-х часовом взаимодействии выход повышается от добавки сульфата аммония к исходному раствору углекислого аммония, при чем размер повышения почти не зависит от количества примеси.

То же мы видим и в опыте, где взаимное действие продолжалось 60 минут. В обоих опытах присутствие сульфата аммония в исходном растворе увеличивает скорость реакции, повышая за одно и то же время выход в среднем на 2,6%. Абсолютные цифры использования аммиака в этих двух опытах различны потому, что в первом опыте был взят избыток гипса (+3,3%), а во втором — избыток аммиака (+18,67%). Такие цифры выходов подтверждаются вполне нашими опытами по фактору количественных соотношений.

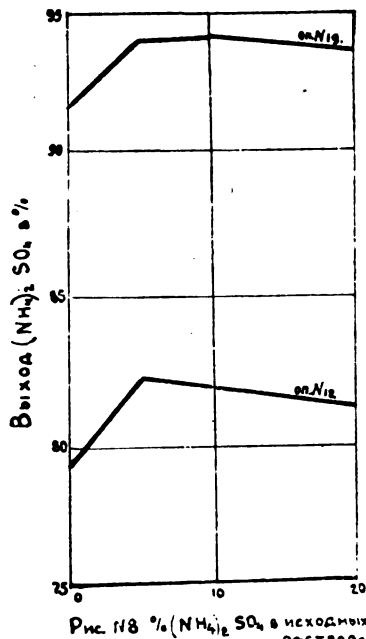


Рис. 18 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в исходных растворах

Рис. 8.

Таблица 14

ВЛИЯНИЕ ПЕРВОНАЧАЛЬНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРА СУЛЬФАТА АММОНИЯ В ИСХОДНОМ РАСТВОРЕ НА ХОД РЕАКЦИИ

I.									
Примесь сульфата аммония в исходном растворе в %	+ 4,53	+ 8,16	+ 16,32	0	+ 5	+ 10	+ 20	0	
То же в 2	2,5	4,5	9,00	—	1,9275	3,855	7,71	0	
Концентрация углекислого аммония по аммиаку в %	13,486	во всех случаях							
Введено углекислого аммония см ³	145	" " " "							
Введено гипса (в опыте № 19 + 3,33%)	86	" " " "							
Тонина гипса	Просеян через сито в 29 отв. на см								
Время взаимодействия мин.	180	во всех случаях							
Температура среды °С	17	" " " "							
Число оборотов аппарата в мин.	50	" " " "							
II.									
Введено аммиака в углекислом аммонии (в оп. № 12 + 18,67) г	19,55470	во всех случаях							
Определено аммиака связанного с SO ₃ из гипса г	16,03194	15,99148	15,86265	15,5141	11,87209	11,95618	11,92536	11,63100	
% использования аммиака	81,99	81,78	81,12	79,34	93,46	94,12	93,88	91,56	
III.									
Введено SO ₃ с гипсом г	38,7344	во всех случаях							
Определено SO ₃ связанного с аммиаком из углекислого аммония	37,68436	37,58925	37,28643	36,46713	27,90630	28,10396	28,03151	27,38960	
% использования SO ₃	97,29	97,04	96,26	94,15	90,45	91,09	90,86	88,61	
IV.									
Концентрация сульфата аммон. (г соли в 100 см ³ раствора)	42,89	42,79	42,44	41,50	46,06	46,34	46,27	45,12	

Заключительные опыты

Суммируя все оптимальные данные по отдельным факторам, мы поставили контрольные опыты в таких условиях:

1. Температура 40°.
2. Продолжительность взаимодействия 40 мин.
3. Концентрация углекислого аммония по аммиаку около 13,5%.
4. Гипс просеян через сито с 30 отверст. на линейный см.
5. Количественные соотношения: + 10% аммиака или стехиометрические.

В указанных условиях всего было поставлено около 10 заключительных опытов по 3-м вариантам, при чем каждый вариант представлен ниже одним опытом. По первому варианту применялся вышеуказанный дигидрат и в количествах стехиометрических, по второму — тот же гипс при 11,1% избытка аммиака против стехиометрических норм и по третьему варианту применялся тот же гипс, но обезвоженный при 13,5%-ном избытке аммиака. Обезвоживание гипса производилось таким образом: 4 навески по 200 г сушились при 200° и в среднем потеряли 19,91% воды, что дает при перерасчете для этого продукта 56,76% содержания SO_3 , что и было принято в основу при определении результатов опыта. Постановка указанных опытов (таблица 15) такая же, как и при факторе температуры, т. е. в герметически закрытых колбах, встраживаемых в термостате.

Таблица 15

	1	2	3
I.			
Количествен. соотношен. стехиометр . . .		+11,1% амм.	+ 13,51% ам.
Гипс		дигидрат обезвоженный	
Концентрация углекисл. аммония по аммиаку %	13,669	13,6314	13,6314
Введено гипса г	71,34	64,03	49,89
Введено углекисл. аммония		с т о с м ³	
Температура °С	40	40	40
Продолжительность взаимодействия . . .		с о р о к м и н у т	
II.			
Введено аммиака с углекисл. аммонием .	13,669	13,6314	13,6314
Определено аммиака связан. с SO_3 г . .	13,077	12,242	11,323
% использования аммиака	95,67	89,81	83,07
III.			
Введено SO_3 с гипсом г	32,13154	28,83911	28,31756
Определено SO_3 связанного г	30,73853	28,77815	26,61797
% использования SO_3	95,66	99,79	94,00
IV.			
Концентрация сульфата аммония (2 соли в 100 см ³ раствора)	50,73% ₀	47,49% ₀	43,93% ₀

Из таблицы видим, что из опытов с дигидратом все оптимальные условия по разным факторам в своей совокупности сохраняют свое значение. Так при избытке аммиака гипс используется почти на 100%—99,79%, аммиак—округленно на 90%, при стехиометрических количествах реагентов процент использования аммиака и SO_3 превышает 95,5%, концентрация полученного сульфата аммония близка к насыщению.

Обезвоженный гипс дает пониженный процент использования введенных аммиака и SO_3 , что имело место не только в опытах, приведенных в данной таблице, но и в неприведенных здесь опытах. Обожженный гипс, несмотря на 13,5% избыток аммиака, использован на 94% против 99,79% при дигидрате, а соответственно аммиак на 83,07%, против 89,81%.

Примененный обезвоженный гипс хорошо схватывался, так что был годен для лепки, но в опытах (табл. 15), как и в других, он в комки не сбивался, так как реакционный сосуд хорошо встряхивался.

Приводим здесь данные заключительных опытов в перерасчете на 100 весовых единиц сухого углекислого аммония, как исходного продукта (таблица 16).

Таблица 16

Реагенты	Дигидрат обезвоженный		
	Стехиометрич.	+ 11,1% амм.	+ 13,51% амм.
	Опыт № 29	Опыт № 28	Опыт № 27
Исходные продукты			
Углекислый аммоний	100	100	100
Гипс	185,06	166,48	129,75
Продукты реакции:			
Фильтрат			
Сульфат аммония	131,6	123,47	114,25
Углекислый аммоний	4,33	10,19	16,93
Гипс	3,06	0,36	0,26
Шлам			
Углекислый кальций	102,15	93,52	86,53
Гипс	4,95	—	7,52
Примеси	1,58	1,51	0,24

Кристаллизационная вода в дигидрате и некоторое количество воды (1,52%) в прокаленном гипсе балансируют сумму исходных и полученных продуктов.

Выводы

1. Нами было изучено взаимодействие гипса (дигидрата) с раствором углекислого аммония, при чем установлена возможность достижения при оптимальных условиях коэффициента использования гипса до 99—100% при 10%-ном избытке углекислого аммония против стехиометрич. нормы и до 96% при стехиом. соотношениях гипса и углекислого аммония; коэффициент использования углекислого аммония в указанных оптимальных случаях составляет соответственно 90% и 96%.

2. Определена зависимость скорости достижения практически выгодного выхода сульфата аммония от факторов: тонины помола, количественных соотношений исходных веществ, концентрации раствора углекислого аммония, примеси сульфата аммония к исходному раствору углекислого аммония, температуры и времени взаимодействия гипса с углекислым аммонием, при чем установлено:

а) Тонина помола гипса оказывает влияние на скорость реакции лишь до известного предела, а именно до величины зерен соответствующих $\text{ситу } 40—70$ отверстий на линейный см ; применение более тонкого помола не даст уже дальнейшего эффекта в смысле ускорения реакции.

При тонине помола меньшей $30—40$ отверстий на линейный см имеет место определенное замедление скорости реакции.

б) При стехиометрич. соотношениях гипса и углекислого аммония коэффициент использования того и другого составляет в условиях поставленных по этому фактору опытов около 94%. Уменьшение количества углекислого аммония на $5—10\%$ против стехиометрич. нормы влечет за собой уменьшение коэффициента использования до $89,5—85\%$, при чем коэффициент использования углекислого аммония остался без изменения.

При увеличении нормы углекислого аммония до 10% сверх стехиометрич. коэффициент использования гипса возрастает до $97,5\%$, а углекислого аммония понижается до 88% .

Таким образом оптимальным следует признать стехиометр. соотношение гипса и углекислого аммония или некоторый избыток углекислого аммония против стехиометрич. нормы.

в) Концентрация исходного раствора углекислого аммония не оказывает существенного влияния на коэффициент использования гипса.

Увеличение концентрации получаемого в результате реакции раствора сульфата аммония пропорционально увеличению концентрации исходного раствора углекислого аммония.

Насыщенный раствор сульфат аммония (содержит около 50 г соли на 100 см^3) получается при концентрации исходного раствора углекислого аммония около $13—14\%$ по аммиаку так, что указанную концентрацию следует признать предельной для производства сульфат аммония из гипса.

г) Температура в пределах наших исследований от 20° до 50° оказывает влияние на скорость достижения практического равновесного состояния.

Так, напр., в условиях опытов по этому фактору такое равновесие установилось при 20° за 90 минут, при 30° за 60 минут, при 40° за 40 минут и при 50° за 40 минут.

Таким образом оптимальной является температура около 40° .

д) Добавка сульфата аммония к исходному раствору углекислого аммония увеличивает коэффициент использования гипса на 2—3% причем размер увеличения почти не зависит от количества добавки.

3. Установлено, что при применении обезвоженного при 200° гипса получается пониженный на 4—5% коэффициент использования гипса в сравнении с дигидратом.

Надійшло до редакції
21/VI—1932 р.

ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕКАНТАЦІЇ Й ФІЛЬТРУВАННЯ З ПОДАЛЬШИМ ВІДМИВАННЯМ ШЛЯМУ ПІД ЧАС ОДЕРЖАННЯ АМОНІЙ-СУЛЬФАТУ З АРТЕМІВСЬКОГО ГІПСУ

П. З. Коваль

з участю І. З. Ясногородського і З. Л. Александровича

(Укр. НІУ, технологічний відділ)

Щоб застосувати методу дістати амоній-сульфат з гіпсу взаємочинном розчину амоній-карбонату з гіпсом у заводському масштабі, треба розв'язати серед низки інших питань питання про відокремлення розчину від шляму кальцій-карбонату, що повстає під час реакції.

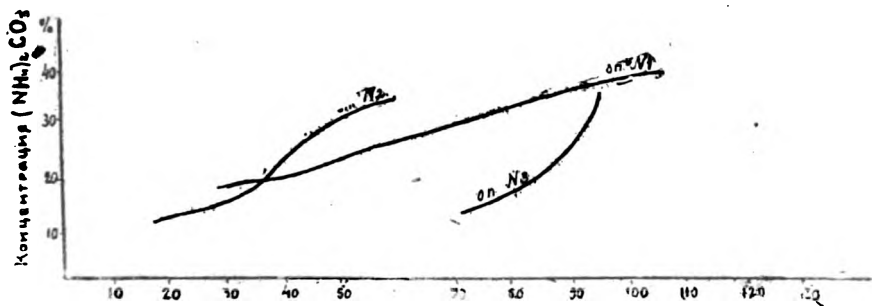


Рис. 1.

У цьому напрямі зроблено лабораторні дослідження, що мали на меті дати деякі орієнтовні вказівки на перевагу того чи того способу, якого можна вжити в даному разі, цебто фільтрування шляму й промивання його на фільтрі, або відокремлення розчину декантацією з подальшим промиванням і відстоюванням осаду.

Орієнтовні спроби

1. Швидкість декантації й відстоювання

Спроби провадили в вимірчих циліндрах, куди насипали визначену кількість гіпсу й додавали в стехіометричному співвідношенні розчин амоній-карбонату визначеної концентрації.

Циліндри закривали гумовою затичкою й збовтували протягом $2\frac{1}{2}$ годин на апараті Вагнера з швидкістю 40 обертів на хвилину.

Ці умови забезпечували протікання реакції до кінця.

Метою перших спроб було вивчити вплив концентрації розчину на швидкість відстоювання шлямю.

Реагенти брали в стехіометричних співвідношеннях. Реакція дійшла кінця.

Час відокремлення шлямю від розчину можна бачити з таблиці 1.

З кривих рис. 1 і з даних таблиці 1 бачимо, що співвідношення шлямю й розчину в кожному циліндрі різні. Отже не можна вважати, що досліди провадилися за однакових умов; тому вони мають лише орієнтовне значіння.

Таблиця 1

№№ за чергою	Кількість співвідношення реагентів	Концентрація	Час відстоювання на хв.	Об'єм шлямю	Об'єм розчину	Тонина млива отв. на 1 см ²	Температура
1	Стехіом.	15	30	5,2	11,3	840	—
		20	48	7,7	9,7	840	—
		30	84	9,8	7,5	840	—
		35	105	11,15	7,2	840	—
2	Стехіом.	10	16	2,8	12,8	840	—
		15	34	4,6	11,3	840	—
		25	48	9	8,25	840	—
		30	62	12,7	6,5	840	—
3	Стехіом.	10	70	—	—	840	—
		15	85	—	—	840	—
		30	95	—	—	—	—
		30	60	6,1	11,4	64	220
4	Стехіом.	30	75	5,8	11,7	225	—
		30	85	7,8	10,9	840	—
		30	135	9,3	9,3	2.400	—
		30	60	5,9	11,6	64	620
5	Стехіом.	30	70	5,4	11,9	225	—
		30	80	6,5	12,0	840	—
		30	120	9,3	8,7	2.400	—

Спробу 2-гу провадили за тих самих умов, як і спробу 1-шу.

У спробі 3-тій кількість гіпсу для всіх циліндрів брали однаково, розчин амоній-карбонату відповідної концентрації додавали в стехіометричному співвідношенні.

Після закінчення реакції й після розділу складових частин кількість розчину доводили до однакового рівня. Циліндри знову збовтували, після чого спостерігали швидкість відстоювання (див, табл. 1 і діягр. 1).

Цією спробою доведено, що концентрація розчину впливає на швидкість відстоювання, а саме: з зменшенням концентрації швидкість відстоювання зростає й навпаки.

Спроба № 4 мала на меті вивчити, як впливає тонина гіпсового млива на швидкість відстоювання шлямю. Концентрацію амоній-карбонату тримали постійну 30%. З таблиці 1 бачимо, що при збільшенні тонини млива час відстоювання зростає.

Спробу № 5 провадили за тих же самих умов як і спробу № 4 за винятком температури під час осідання. Ця спроба показала, що підвищення температури позитивно впливає на швидкість відстоювання. Цей вплив не дуже значний, але характеристичний: при збільшенні температури час, потрібний для відокремлення фаз, зменшується (таблиця 1, спроба 4 і 5), але розчин довший час лишається каламутним.

2. Фільтрування

В дальших дослідах досліджено відокремлення розчину від шлямю фільтруванням. У першій спробі реагенти брали в стехіометричних співвідношеннях при концентрації амоній-карбонату 10, 15, 25, 30%. Циліндри збовтували на апараті Вагнера протягом 3-х годин, щоб бути певними у закінченні реакції. Одфільтрований осад тричі промивали водою. Кількість води взятої для фільтрування, кожного разу дорівнювала кількості відфільтрованого розчину. Для кожного циліндра брали однаково кількість гіпсу; тому й кількість шлямю була однакова для всіх циліндрів. Щодо цього умови досліду для всіх чотирьох циліндрів були однакові. Фільтрування й промивання провадили звичайним способом, не застосовуючи розріджування (за таких самих умов провадились усі проектні випробування на фільтрування й відмивання). Фільтрування як до витрати часу відбувалося добре. Дослід провадили при температурі 22° (див. табл. 2).

Другу спробу провадили з тими самими об'ємами, але з різними кількостями гіпсу, що відповідали стехіометрії. Отже дістали різні кількості шлямю. Концентрація розчину в циліндрах становила 10, 15, 25, 30%. Шлям трічі промивали водою. Фільтрування відбувалося задовільно (див. табл. 2, спр. 2).

Спробу третю провадили за умов спроби другої.

Таблиця 2

№№ за чергою	№№ циліндрів	Концентрація %	Кількість гіпсу	Час фільтрування	Час промивання I	Час промивання II	Час промивання III	Заг. час фільтр. і промив.	Температура
1	I	10	30	13	35	10	15	73	20°
	II	15	30	23	24	14	19	80	
	III	25	30	33	40	27	46	146	
	IV	30	30	48	35	34	38	155	
2	I	10	26,9	30	10	10	10	60	20°
	II	15	39,43	50	10	10	10	80	
	III	25	65,61	75	15	15	15	120	
	IV	30	78,73	75	15	15	15	120	
3	I	10	26,9	20	8	6	—	34	20°
	II	15	39,43	28	14	11	—	53	
	III	25	65,61	40	37	38	—	115	
	IV	30	78,73	39	37	38	—	114	
3	I	10	26,9	17	5	—	—	22	40°
	II	15	39,43	20	11	—	—	31	
	III	25	65,61	27	11	—	—	38	
	IV	30	78,73	27	11	—	—	38	
5	I	10	30	17	9	6	3	35	60°
	II	15	30	20	11	7	3	41	
	III	25	30	29	14	9	8	60	
	IV	30	30	31	14	11	17	73	

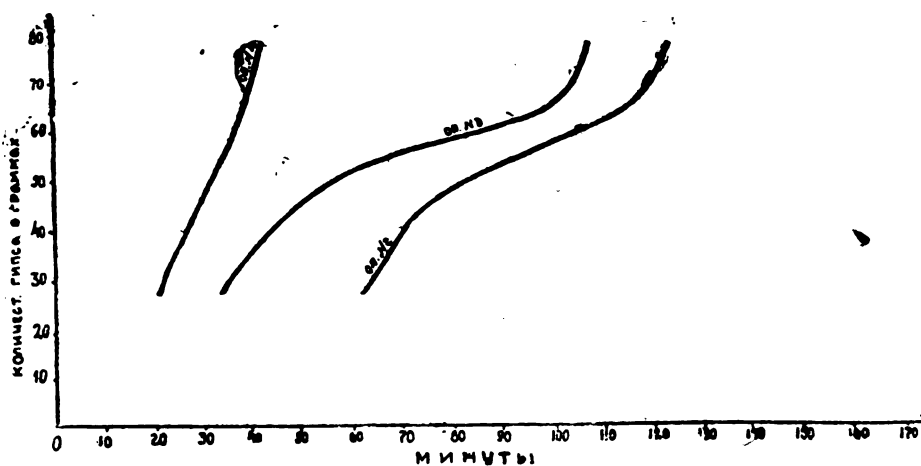


Рис. 2.

Четверта й п'ята спроба мали на меті вивчити, як впливає температура на швидкість фільтрування. З таблиці 2 бачимо, що підвищення температури до 40° і призводить до значного

прискорення фільтрування. Такі сам висновки робимо з спроби, яку провадили при температурі 60°. Але одержуваний розчин був каламутний і з цього погляду підвищення температури є негативним фактором.

Досліди, при переведенні яких зважували на час
і на кількість рідин

Для спроби № 1 (див. табл. 3) брали 570 г кальцій-сульфату (гіпсу) і 1½ л 20%-вого амоній-карбонату.

Після закінчення реакції відфільтровано 1.385 см³ розчину, який містив 24,52% амоній-сульфату та 1,54% амоній-карбонату. Одержуваний шлям тричі відмивали водою. Кількість води кожного разу дорівнювала 1 л.

З таблиці бачимо, що після другого відмивання промивна вода містить у собі лише 0,53% амонійних солей.

Ця спроба показала, що досить двічі відмити шлям водою, взятою в об'ємі, що дорівнює подвоєній кількості взятого розчину амоній-карбонату.

Дальше відмивати нема рації, бо розчини будуть надто розведені.

У цьому випадку добуток за амоніаком становив 92% од теоретичного. Решту треба віднести за рахунок утрат.

Для другої брали 1.075 г гіпсу й 1½ л 30% розчину амоній-карбонату. Після закінчення реакції дістали 1.170 см³ 35,13% розчину амоній-сульфату (див. табл. 3).

Шлям 6 разів на фільтрі відмивали водою. Для перших 5-ти відмивань брали по 300 см³ води, для шостого — 1½ л води. Вже після четвертого промивання вода містила в собі 0,35% амонійних солей і на цьому практично промивання можна було б закінчити.

Після перших двох промивань, промивні води містять пересічно 24,77% амонійних солей і їх можна подавати на випарювання; промивні води після дальших двох промивань містять пересічно 1,05% амонійних солей і їх можна використати або як промивні води для дальшого промивання, або щоб одержати розчин амоній-карбонату.

На підставі одержаних результатів можна зробити висновок, що найдоцільнішим є промивати невеликими порціями води й останні промивні води, які містять незначну кількість амонійних солей, вживати як промивні води для дальшого промивання або для виготовлення розчину амоній-карбонату.

Для спроби № 3 брали ті самі кількості реагентів; відмивали декантуванням.

Шлям одмивали 4 рази порціями по 1 л води.

Остання промивна вода містила в собі 2,12% амонійних солей.

Перша промивна вода містила 18,48% амонійних солей і її можна було б подавати на випарювання. Інші три містили пересічно 5,34% амонійних солей. Їх можна використати або

№№ дослід.	№№ проб	Об'єм розчину амоній-карб. с.ж. ³	Добуток за об'ємом ж. ³	Час фільтрування або відстоювання хвилини	Аналіза розчину й промивання вод % %		Добуток за вагою	
					Амоній-сульфат.	Амоній-карб.	Амоній-сульфат.	Амоній-карб.
1	I	1.500	1.385	3	24,52	1,54	339,6	21,33
	II	1.500	1.500	4	3,43	0,13	61,45	1,95
	III	1.500	1.500	4	0,5	0,03	7,55	0,45
	IV	1.500	1.500	—	с л і д и	—	—	—
2	I	1.500	1.170	8	35,13	0,67	411,02	7,84
	II	300	340	5	31,67	0,66	107,68	2,25
	III	300	370	6	16,85	0,46	62,35	1,70
	IV	300	300	6	1,53	0,14	4,59	0,42
	V	300	300	6	0,8	0,05	0,9	0,15
	VI	300	330	8	0,11	0,04	0,36	0,13
	VII	500	465	10	0,39	0,03	1,81	0,14
3	I	1.500	620	90	35,28	0,79	222,27	4,93
	II	1.000	1.035	60	18,04	0,44	186,72	4,55
	III	1.000	1.010	60	8,91	0,25	89,99	2,58
	IV	1.000	1.185	—	4,42	0,13	52,38	1,54
	V	1.000	1.190	—	2,12	0,08	23,11	0,87
4	I	1.000	700	18	25,57	0,64	185,99	4,48
	II	660	725	15	9,62	0,27	69,75	1,98
	III	660	615	15	3,37	0,14	20,75	0,86
	IV	660	723	15	1,21	0,06	8,75	0,43
	V	660	600	15	0,39	0,04	2,34	0,22
5	I	1.000	605	30	29,98	2,14	181,8	12,9
	II	660	710	16,5	13,34	0,66	94,72	4,96
	III	660	670	15	5,43	0,26	36,38	1,74
	IV	660	715	15	2,13	0,12	15,23	0,86
	V	660	600	15	0,75	0,06	4,50	0,36

¹ Відсіпку гіпсу було розраховано на концентрацію амоній-карбонату 25,5% шився добуток амоній-сульфату.

Таблиця 3

Концентрація ам. карбонату і кількість гіпсу	$(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$, що відповідає одерж. $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	Загальна кількість $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$, що прореагував + не-прореагував	Кількість $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$, що його введено	Добуток за амоніаком %	Примітка
Амоній-карб. 20% 1½ л Гіпсу 570 г	289,75	313,5	313,65	92,4	Промивання проводили на фільтрі.
Амоній-карб. 30% 1½ л Гіпсу 1.075 г	428,02	440,65	446,15	95,98	Промивання проводили на фільтрі.
	417,67	432,14	439,66	95	Промивали способом декантування. Відстоювання розч. ам.-сульф. тривало 1½ год.
Амоній-карб. 22,5% 1 л Гіпсу 405 г	209,07	217,02	—	—	
Амоній-карб. 26,4 л Гіпсу 457г ¹	241,31	216,91	264,27	91,3	Промивали способом декантування.

амоніяку. Виправлений розчин був міцніший; через це змен-

для дальшого промивання замість чистої води, або щоб одержувати розчин амоній-карбонату.

Добуток за амонієм становив 95%.

У спробі № 4 також вивчали декантування. Брали 405 г гіпсу і 1 л 22,5% розчину амоній-карбонату. Одмивання робили 4 рази. Для кожного відмивання брали 660 см³ води.

Для останньої спроби № 5 на декантування брали 457 г гіпсу й 1 л 26,4% розчину амоній-карбонату. Осад одмивали 4 рази, беручи таку саму кількість води, як і в попередній спробі.

Тут також для випарювання можна використати лише першу промивну воду з умістом 14% амонійних солей. Дальші 3 про-

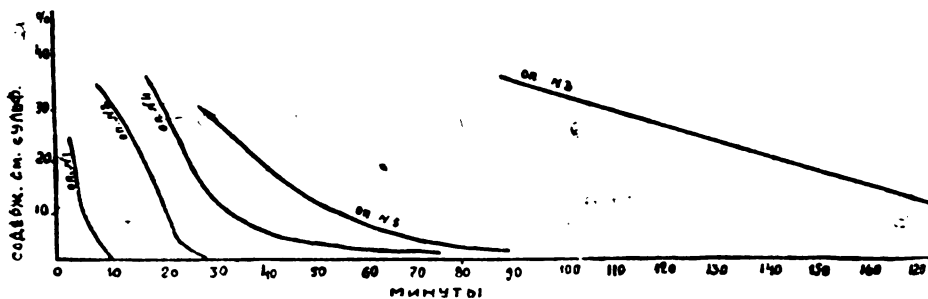


Рис. 3.

мивні води містили пересічно 2,91% амонійних солей і їх можна використати лише як промивні води для дальших промивань, або виготовлювання розчину амоній-карбонату.

У розумінні часу зазначені досліди відбувалися таким чином:

Фільтрування	1 дослід	—	г. 11 хв.
"	2 "	—	" 31 "
Декантування	1 "	3	" 30 "
"	2 "	1	" 18 "
"	3 "	1	" 31 "

Пересічно з переобчисленням на 1 г гіпсу:

Тривалість фільтрування	0,018 хв.
" декантування	0,14 "

Витрати води на відмивання шляму з переобчисленням на 1 г гіпсу, взятого для досліді:

1. Промивання на фільтрі	I дослід	2,8 см ³
"	II "	1,0 "
2. Декантування	I "	1,9 "
"	II "	3,2 "
"	III "	3,1 "
Пересічна витрата води на фільтрування		1,9 "
"	"	2,7 "

Зазначені числові дані показують, що спосіб декантувати потребує більшої витрати води і є триваліший проти фільтрування.

З огляду на коливання цих чисел, а також беручи на увагу, що умови лябораторних досліджувань відрізняються від умов виробництва, не можна на підставі одержаних даних робити остаточні висновки.

Ці дані є лише матеріал для переведення півзаводських до слідів відокремлення розчину амоній-сульфату від шлямму при виробництві амоній-сульфату з гіпсу, де водночас будуть досліджувати характер осаду й залежність цього характеру від різних чинників.

Надійшло до Редакції
21-VI 1932 р.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕКАНТАЦИИ И ФИЛЬТРАЦИИ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОТМЫВАНИЕМ ШЛАММА, ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАТ-АММОНИЯ ИЗ ГИПСА

П. З. Коваль

при участии И. З. Ясногородского и З. Л. Александровича
(Укр.НИУ, Технологический отдел)

Реферат

Полученный в этой работе цифровой материал показывает, что способ декантации требует большего расхода воды и является более продолжительным чем фильтрование.

В виду того, что цифры эти колеблются, а также принимая во внимание, что условия лабораторных опытов отличны от условий производства, цифровые данные, полученные нами; не могут служить полным основанием для окончательных выводов

Они послужат материалом для проведения полузаводских опытов по отделению раствора сульфат-аммония от шламма при производстве сульфат-аммония из гипса, одновременно будет изучен характер осадка и зависимость этого характера от различных факторов.

1874-75
1875-76
1876-77
1877-78
1878-79
1879-80
1880-81
1881-82
1882-83
1883-84
1884-85
1885-86
1886-87
1887-88
1888-89
1889-90
1890-91
1891-92
1892-93
1893-94
1894-95
1895-96
1896-97
1897-98
1898-99
1899-00
1900-01
1901-02
1902-03
1903-04
1904-05
1905-06
1906-07
1907-08
1908-09
1909-10
1910-11
1911-12
1912-13
1913-14
1914-15
1915-16
1916-17
1917-18
1918-19
1919-20
1920-21
1921-22
1922-23
1923-24
1924-25
1925-26
1926-27
1927-28
1928-29
1929-30
1930-31
1931-32
1932-33
1933-34
1934-35
1935-36
1936-37
1937-38
1938-39
1939-40
1940-41
1941-42
1942-43
1943-44
1944-45
1945-46
1946-47
1947-48
1948-49
1949-50
1950-51
1951-52
1952-53
1953-54
1954-55
1955-56
1956-57
1957-58
1958-59
1959-60
1960-61
1961-62
1962-63
1963-64
1964-65
1965-66
1966-67
1967-68
1968-69
1969-70
1970-71
1971-72
1972-73
1973-74
1974-75
1975-76
1976-77
1977-78
1978-79
1979-80
1980-81
1981-82
1982-83
1983-84
1984-85
1985-86
1986-87
1987-88
1988-89
1989-90
1990-91
1991-92
1992-93
1993-94
1994-95
1995-96
1996-97
1997-98
1998-99
1999-00
2000-01
2001-02
2002-03
2003-04
2004-05
2005-06
2006-07
2007-08
2008-09
2009-10
2010-11
2011-12
2012-13
2013-14
2014-15
2015-16
2016-17
2017-18
2018-19
2019-20
2020-21
2021-22
2022-23
2023-24
2024-25

INHALTSVERZEICHNIS

Band VII, Heft 3.

Wissenschaftlicher Teil.

Seite

S. Teletow und S. P. Faraschjan mit Teilnahme von F. W. Neuman.— Gewinnung von Superphosphaten aus Gemischen hochprozentiger Podolischer Phosphoriten und Chibinischer Apatitkonzentraten mit ukrainischen geringprozentigen Phosphoriten	113
P. Faraschjan und R. M. Zekinowskaja.— Laboratoriumsversuche der Gewinnung von Superphosphat aus Schtschigrowschen Phosphoriten und ihren Gemischen mit Podolischer Phosphoriten und Apatitkonzentraten	135
S. Teletow, A. D. Weleschinetz mit Teilnahme von S. M. Gurewitsch, G. I. Dmitrenko und I. A. Rogatschowa.— Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Gips durch Einwirkung auf ihn mit Lösung von kohlensaurem Ammonium	141
P. S. Kowal mit Teilnahme von I. S. Jasnogorodsky und S. L. Alexandrowitsch.— Erforschung der Dekantierung und Filtrierung mit nachfolgendem Abwaschen des Schlammes während der Gewinnung von Ammoniumsulfat aus Artemowschem Gips	169

Wissenschaftlich-technischer Teil

M. Chait.— Fabriksversuche zur Gewinnung von Superphosphat aus Krowewetzchen Phosphoriten und aus ihrem Gemisch mit Podolischen Phosphoriten	115
L. Gorstein, L. M. Chait, N. A. Wischnewsky und A. I. Drofan.— Präliminäre technisch-ökonomische Berechnungen zur Erzeugung von Superphosphat und Phosphoritmehl in der Ukraine aus verschiedenartigem Phosphatrohstoff	130
L. Gorstein und A. M. Wischnewsky.— Präliminäre technisch-ökonomische Berechnungen der Erzeugung von Ammoniumsulfat aus Gips	156

Відповід. редактор *Н. А. Валяшко.*

Техкер *Ц. К. Подольський.*

Здано до друку 20/X—32 р. Підписано до друку 25/XII—32 р. Папер 62 x 94 см 35 кгр. Паперових аркушів в 1 прим. 4¹/₄. В одному паперовому аркуші 106 т. зн.

Передплата на рік 5 крб.

Ціна окрем. прим. 2 крб.

ОБ'ЯВЛЕНИЕ.

УКРАИНСКИЙ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

в 1933 году

ВЫХОДИТ VIII ТОМОМ
В КОЛИЧЕСТВЕ 4-х КНИГ, ОБЩИМ
ОБЪЕМОМ В 40 ПЕЧАТНЫХ ЛИСТОВ.

ЖУРНАЛ ИМЕЕТ 2 ЧАСТИ: НАУЧНУЮ И НАУЧНО-
ТЕХНИЧЕСКУЮ, В КОТОРЫХ ПЕЧАТАЮТСЯ ОРИГИНАЛЬ-
НЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО ТЕОРЕТИ-
ЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ.

ПОДПИСНАЯ ПЛАТА 8 РУБ. В ГОД.

Подписку просьба направлять по такому адресу:

Харьков, Дом Госпромышленности, 6-й подъезд, 5-й этаж,
издательство

„ХОЗЯЙСТВО УКРАИНЫ“.

В редакции имеется ограниченное количество экзем-
пляров Украинского химического журнала
за прошлые годы, которые могут быть высланы
подписчикам по прежней цене — 5 руб. за том,

Редакция.

ВИДАНИЯ КОМІТЕТУ ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА
ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР

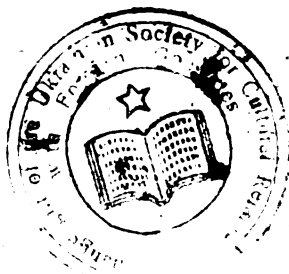
АДРЕСА РЕДАКЦІЇ: ХАРКІВ, ДЕРЖПРОМ, 7 ПІД'ЇЗД, КОМІТЕТ ХЕМІЗАЦІЇ
НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Н. А. Валяшко, К. А. Красуський, Є. І. Орлов,
П. І. Петренко-Критченко, Л. В. Писаржевський,
В. А. Плотників, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів

Том VII
КНИГА 4



ОНТВУ = ВИДАВНИЦТВО „КОКС І ХЕМІЯ“
ХАРКІВ 1932

З М І С Т

Том VII, книга 4

Наукова частина

	Стор
Куснер. Взаємодіяння циклогексен-оксиду з піперазиним та піперидином.	179
T. C. Куснер. Взаимодействие окиси циклогексена с пиперазином и пи- перидином	184
М. С. Шуб. Нарізні реакції на сульфіти та тиосульфати та перевірення чутливостей нарізних реакцій на сульфіді й сульфати	189
Н. А. Тананаєв и П. С. Савченко. Весовое определение фосфат иона с точки зрения U_r осадка $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$	203
З. Рудницький. Кольорова реакція на SO_2	226
Г. Уразовський і Н. Сенюта. Нова метода визначати динамічну ак- тивність адсорбенту	228
С. Уразовский и Н. Сенюта. Новый метод определения динамической активности адсорбента	234

Науково-технічна частина

В. Г. Гулінов. Нітробарвник із бензидину та динітрохлорбензолю	183
В. Г. Гулінов. Нітробарвник із 2-аміно-8-нафтоль-6-сульфокислоти та динітрохлорбензолю	184
П. П. Будников и В. М. Дорофеев. К вопросу об использовании отходов, получаемых при производстве глинозема из каолина	185
В. Г. Гулінов и Л. В. Данилевская. Новый нитрокраситель из нафтионовой кислоты и динитрохлорбензола	189
В. Г. Гулінов и Л. В. Данилевская. Нитрокрасители из сульфо- кислот диаминофенилбетаптафтиламина	192
В. Г. Гулінов и Л. В. Данилевская. Нитрокраситель из диами- нофенилоксинафтиламинсульфокислоты и динитрохлорбензола	195
В. Г. Гулінов. Про добування 1-нітрузо-2-нафтоль-3-карбонової кислоти.	197
В. Г. Гулінов. Спосіб готувати оливковий та зелений сірчистий бар- вник на зразок італійської зелені із мідь-та алюміній нітрузофенолатів.	198
П. П. Будников та Л. Гулінова. Криворозькі жужелі та вико- ристовування їх у виробництві жужельного порглянд-цементу	205
Г. Т. Михальчишин. Порівняння метод визначати сірку в чавуні та сталі	213

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VII

1932 рік

Кн. 4

ВЗАЄМОДІЯННЯ ЦИКЛЬОГЕКСЕН-ОКСИДУ З ПІПЕРАЗИНОМ ТА ПІПЕРИДИНОМ

Куснер

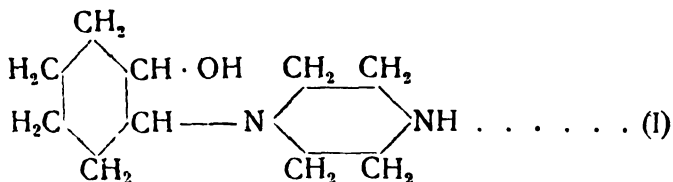
(Харківський науково-дослідчий інститут хемії)

Аміноспирти з ряду піперазину та піперидину, що в їхній будові є ароматичні або жирові радикали, добули *Фурно*¹ та *Манніх*².

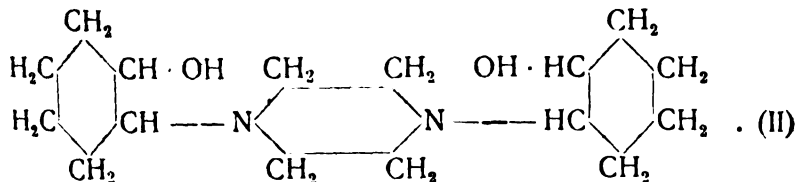
З погляду фармакологічного ці аміноспирти або їхні похідні є здебільшого речовини з місцевим анестезійним діянням, і в окремих випадках анестезійні властивості їхні доволі сильні.

Щоб в'яснити анестезувальне діяння деяких аміноспиртів цієї групи, ми синтезували їх через взаємодіяння цикльогексен-оксиду з піперазином та з піперидином.

Від реакції поміж цикльогексен-оксидом та піперазином через уміст у піперазині двох імінових груп можуть утворитися два аміноспирти. З надвишком піперазину має утворитися (2'-цикльогексаноль) - N - піперазин (I)



А коли долучити на реакцію дві частини оксиду та одну частину аміну, то утворюється 1,4-ди(2'-цикльогексаноль - 2')-N-піперазин³ (II)



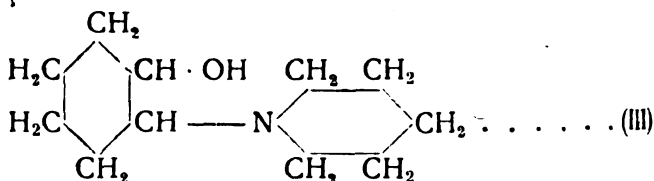
¹ Ві. 45(4) 1172 (1929); 47(4) 1003 (1930).

² Аг. 266 80 (1928).

³ Куснер С. М. О действии пиперазина на окись изосафрола. Укр. х. ж. 4 85 (1929)

Ми добули тільки двозаміщене похідне, бо не брали надвишку аміну.

Цілком подібно до цього із цикльогексен-оксиду та піперидину ми добули (2'-цикльогексаноль)-N-піперидин (III)



Обидва аміноспирти чудесно кристалізуються і дають відмітні солі та похідні. Із похідних надто інтересні є бензоати. Ми добули їх і, випробовуючи на язик, виявили легке анестезувальне діяння.

Частина експериментальна

Цикльогексен-оксид та піперазин

Цикльогексен готували із цикльогексаноллю, дегідратуючи його за *Сандераном*¹. Для цього цикльогексаноль переганяли з домішкою сульфатової кислоти. Температура кипіння добутого цикльогексену 83—85°. Добуток дорівнює 90%. Цикльогексен-оксид готували за методом Кендаля, Остерберга, та Меккензі². До розчину гіпохлориту з певном умістом активного хлору додають, розмішуючи, цикльогексену. Утворений хлоргідрин цикльогексену відділяють від мішанини і, переганяючи далі в вакуумі, добувають у чистій формі. Щоб перетворити на оксид, хлоргідрин перемішують із розчином ідкого натрію, а потім переганяють із дефлегматором. Збирають фракцію, що кипить у межах 129—134°.

Піперазин та піперидин ми мали готові від Кальбаума та Шерінга.

Реакцією поміж цикльогексен-оксидом та піперазином зроблено так.

5 г (1 моль) піперазину в колбочці розчиняли з невеликим нагріванням у 3 г дестильованої води і до розчину доливали 114 г (2 молі) оксиду. Із гетерогенної мішанини уже через якийсь час після збовтування почали випадати кристали. Від дальшого нагрівання на 100° протягом двох годин та частого збовтування вміст колбочки цілком перетворився на кристалічну масу. Ретельно висмоковуючи, її двічі перекристалізували із гарячого спирту. Добуто 14 г дрібних гарних голчастих кристалів з температурою топлення 208—208,5°.

¹ С. R. 154. 1168. С. (1912) II, 32

² Am. Soc. 48. 1388 (1926)

Добутий аміноалькоголь — 1,4 - ди/2-циклогексаноль - 2') - N-піперазин — аналізували на вміст азоту, спалюючи з мідь-оксидом. Тут добуто такі результати:

I виважка 0,1040 г; 9 см³ N (766 мм 19°)
 II виважка 0,1316 г; 11,3 см³ N (746 мм 17°)
 $C_{16}H_{30}O_2N_2$ обчислений % N = 9,93
 визначений % N (1) = 9,97
 „ „ N (2) = 9,72

Із аміноалькоголю добуто такі похідні.

1 — *Пікрат*. Пікрат добуто, змішавши еквівалентні концентровані спиртові розчини основи та пікратової кислоти. Кристали, що випали під час стояння, перекристалізовано з розведеного спирту. Вони були цитринно-жовті на колір і топилися в 232°, розкладаючись.

2. — *Хлоридів* добутого аміноалькоголю можна утворити 2: з однією та з двома молекулами хлоридної кислоти. Ми добули сіль із двома молекулами хлоридної кислоти, обережно неутралізуючи спиртовий розчин основи 1%-м спиртовим розчином водень-хлориду, поки посиніє папір конго. Відразу випадав дрібний кристалічний осад соли, легкорозчинний у воді і майже нерозчинний у міцному спирті. Сіль відсмоковували і ретельно промивали міцним спиртом. Коли визначали точку топлення, то речовина близько 207° починали темніти, а з 276—280° чорніла й звуглювалася.

3 аналізи на хлор за Фольгардом добуто такі результати:

1 виважка 0,1556 г; 0,1 н AgNO₃ 8,7 см³
 2 „ 0,1684 г; 0,1 н AgNO₃ 9,4 „
 $C_{16}H_{30}O_2N_2 \cdot 2HCl$ обчислений % Cl = 19,94
 визначений % Cl (1) = 19,83
 „ „ % Cl (2) = 19,78

3 — *Дибензоїльне похідне* 3 г (1 моль) аміноалькоголю розчиняли в 6 г бензолу і змішували з 3 г (2 моля) бензоїл-хлориду. Після годинного нагрівання на водяному огрівнику виділився рясний осад, легкорозчинний у воді. Його перекристалізовували, розчиняючи в спирті і додаючи потім етеру. Коли визначали температуру топлення, то дибензоат в 250—260° бурів і звуглювався.

Як випробовувати на язик, відчувалася анестезувальна дія.

3 аналізи на хлор добуто за Фольгардом такі результати:

1 виважка 0,2028 г; 0,1 н. AgNO₃ 7,2 см³
 2 виважка 0,1128 г; 0,1 н. AgNO₃ 4 см³
 $C_{30}H_{38}O_4N_2 \cdot 2HCl$ обчислений % Cl = 12,62
 визначений % Cl (1) = 12,59
 „ „ Cl (2) = 12,58

Цикльогексен-оксид та піперидин

Мішанину, складену з 11,5 г цикльогексен-оксиду, 10 г піперидину та 5 г води, вміщали в скляну трубку. Трубку залютовували і нагрівали на водяному огрівнику протягом 5 годин. По охолодженні вміст трубки поділився на два шари: спідній, оліюватий, забарвлений на жовте, що, постоявши, закристалізувався, та горішній—водяний безколірний. Розділивши їх, тверду частину просушували та переганяли в вакуумі. З температурою 142—143° та 21 мм тиску переганялося 17,5 г майже безколірної оліюватої рідини, що незабаром закристалізувалася на кристали з температурою топлення 34°. Речовина не розчиняється в воді, легко розчиняється в етері та спирті.

Аналізували аміноалькоголь, титруючи безпосередньо основу, розчинену попереду в розведеному спирті, 0,1 м розчином хлоридної кислоти (індиктор - метильоранж).

1 Виважка: 0,2232 г; витрачено на нейтралізацію
11,96 см³ 0,1 н НСІ

$C_{11}H_{21}NO$ обчислено 12,19 см³.

2 Виважка: 0,2782 г; витрачено на нейтралізацію
15,1 см³ 0,1 н НСІ. Обчислено 15,2 см³.

Із похідних аміноалькоголю добуто хлорид та бензоат.

1—Хлорид добували, розчиняючи основу в абсолютному етері і додаючи потім 10% спиртового розчину водень-хлориду до нейтральної реакції. Випав білий пухкий осад; його очищали, розчиняючи в спирті та осаджуючи етером із спиртового розчину. Дрібнокристаличний порошок топиться з температурою 226—268° розкладаючись.

З аналізи на хлор за Фольгардом добуто такі результати:

1 Виважка 0,1942 0,1 н $AgNO_3$ 8,9 см³

2 Виважка 0,1052 0,1 н $AgNO_3$ 4,8 см³

$C_{11}H_{21}NO \cdot HCl$ обчислений % Cl = 0,15

визначений % Cl (1) = 16,25

" " Cl (2) = 16,17

2.—Бензоїльне похідне. 1,9 г основи розчиняли в 5 г бензолу. До розчину додавали 1,4 г бензоїль-хлориду. Від легкого та недовгого нагрівання утворювався об'ємистий осад. Перекристалізовуючи із спирту, добуто дрібні голчасті кристали. Топиться з 255—266°, розкладаючись.

Речовина відзначається анестезувальним діянням (спроба на язык).

Аналізуючи на хлор, добуто такі результати:

1 Виважка 0,1286 г; Ag Cl 0,0556

2 Виважка 0,1424 г; Ag Cl 0,0622

$C_{18}H_{25}O_2N \cdot HCl$ обчислений % Cl = 10,96

визначений % Cl (1) = 10,86

" " Cl (2) = 10,80

Ця робота була скінчена, коли ми обізналися з рефератом та статтею Муссерона та Годшота, що добули аміноалькоголь із циклогексен оксиду та піперазину, цебто тим самим способом, що ним працювали й ми.

Автори відзначають про добутий у них 1,4-ди-(2'-циклогексаноль-2)'-N-піперазину температуру топлення 205 — 206°; визначена у нас температура топлення = 208 — 208,5°.

Надійшло до редакції
23/II 1932.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИ ЦИКЛОГЕКСЕНА С ПИПЕРАЗИНОМ И ПИПЕРИДИНОМ

Т. С. Куснер

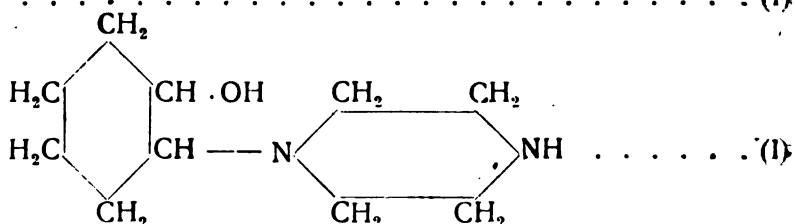
(Харьковский научно-исследовательский институт химии)

Аминоспирты ряда пиперазина и пиперидина, имеющие в своем строении ароматические или жирные радикалы, были получены Фурио¹ и Маннихом².

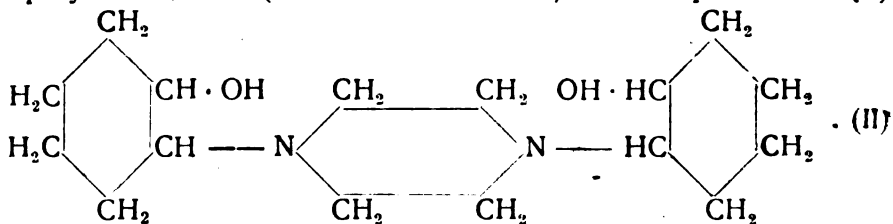
В фармакологическом отношении эти аминоспирты или их производные являются, большей частью, веществами с местно-анестезирующим действием и в отдельных случаях анестезирующие свойства их достаточно сильны.

С целью выяснить анестезирующее действие некоторых аминоспиртов этой группы мы синтезировали их взаимодействием с пиперазином и пиперидином окиси циклогексена.

Реакция между окисью циклогексена и пиперазином, вследствие нахождения в последнем двух имидных групп, может привести к образованию двух аминоспиртов. При избытке пиперазина должен образоваться (2'-циклогексанол)-N-пиперазин (I)



Если же ввести в реакцию 2 части окиси и одну часть амина образуется 1,4-ди (2'-циклогексанол-2')-N-пиперазин³ . . (II)



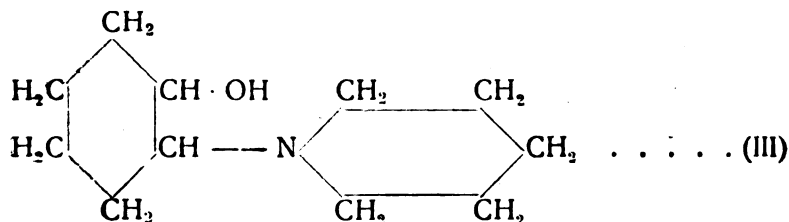
¹ Вл. 45 (4) 1172 (1929); 47 (4) 1003 (1930).

² Ар. 266 80 (1928).

³ Куснер С. М. О действии пиперазина на окись нозоафрота. Укр. Х. Ж. 4

Мы получили только двузамещенное (II) производное, так как не брали избытка амина.

Совершенно аналогичным путем из окиси циклогексена и пиперидина мы получили (2'-циклогексанол) - N - пиперидин . (III)



Оба аминспирты прекрасно кристаллизуются и дают характерные соли и производные. Из производных особый интерес представляют бензоаты. Они получены нами и при испытании пробой на язык, оба обнаружили слабое анестезирующее действие.

Часть экспериментальная

Окись циклогексена и пиперазина

Циклогексен готовился из циклогексанола, дегитратированием последнего по *Саноерану*¹. Для этого циклогексанол перегонялся в присутствии серной кислоты. Температура кипения получающегося циклогексена 83 — 85°. Выход равен 90%. Окись циклогексена получалась по методу *Кендаля, Остерберга и Меккензи*². В раствор гипохлорита с определенным содержанием активного хлора, при размешивании добавляется циклогексен. Образующийся хлоргидрин циклогексена отделяется от смеси и последующей перегонкой в вакууме получается чистым. Для переведения в окись хлоргидрин перемешивается с раствором едкого натра, а затем перегоняется с дефлегматором. Собирается погон, кипящий в пределах 129 — 134°.

Пиперазин и пиперидин имелись готовыми от *Кальбаума и Шеринга*.

Реакция между окисью циклогексена и пиперазином была проведена следующим образом.

5 г (1 молекула) пиперазина в колбочке растворялись при небольшом нагревании в 3 г дистиллированной воды и к раствору приливалась окись в количестве 11,4 г (2 молекулы). Из гетерогенной смеси, уже через некоторое время, после взбалтывания, начали выпадать кристаллы. При последующем нагревании при 100° в продолжение двух часов и частом взбал-

¹ С. R. 154 1168. С (1912) II 32.

² Am. Soc. 48 1388 (1926).

тывании, содержимое колбочки сплошь превратилось в кристаллическую массу. Тщательно отсосанная она дважды перекристаллизовывалась из горячего спирта. Получено 14 г мелких красивых игольчатых кристаллов с температурой плавления 208—208,5°.

Полученный аминспирт 1,4—ди (2-циклогексанол—2')—N—пиперазин подвергался анализу на содержание азота сожиганием с окисью меди; при этом получены следующие результаты.

I навеска 0,1040 г	9 см ³ N (766 мм 19°)
II навеска 0,1316 г	11,3 " N (746 мм 17°)
$C_{16}H_{30}O_2N_2$ вычислено % N	9,93
найдено " N(I)	9,97
" " N(II)	9,72.

Из аминспирта были получены следующие производные:

1. Пикрат. Пикрат получался смешением эквивалентных концентрированных спиртовых растворов основания и пикриновой кислоты. Выпавшие при стоянии кристаллы перекристаллизовывались из разведенного спирта. Имели лимонножелтый цвет и плавилась при 232° с разложением.

2. Хлористоводородных солей полученного аминспирта может быть образовано две: с одной и с двумя молекулами хлористоводородной кислоты. Мы получили соль с двумя молекулами хлористоводородной кислоты, осторожно нейтрализуя спиртовый раствор основания 1% спиртовым раствором хлористого водорода до посинения бумаги конго. Сейчас же выпал мелкий кристаллический осадок соли, легко растворимый в воде и почти нерастворимый в крепком спирте. Соль отсасывалась и тщательно промывалась крепким спиртом. При определении точки плавления вещество около 270° начинало темнеть и при 276—280° чернело и обугливалось.

Анализ на хлор по *Фольгарду* дал следующие результаты.

I навеска 0,1556 г;	$^{1}_{10} n AgNO_3$	8,7 см ³
II " 0,1684 г;	$^{1}_{10} n AgNO_3$	9,4 "
$C_{16}H_{30}O_2N_2 \cdot 2HCl$ вычислено % Cl		19,94
найдено % Cl(I)		19,83
" " Cl(II)		19,78

3. Дибензоильное производное 3 г (1 молекула) аминспирта растворялись в 6 г бензола и смешивались с 3 г (2 молекулы) хлористого бензоила. После часового нагревания на водяной бане выделился обильный осадок, легко растворимый в воде. Он перекристаллизовывался растворением в спирте и последующим прибавлением эфира. При определении температур плавления дибензоат при 250—260° бурел и обугливался.

При пробе на язык ощущалось анестезирующее действие.

Анализ на хлор дал по *Фольгарду* следующие результаты:

I навеска	0,2028 г;	$\frac{1}{10}$ N	AgNO ₃	7,2 см ³
II	0,1128 г;	$\frac{1}{10}$ N	AgNO ₃	4,0 "
$C_{30}H_{38}O_4N_2 \cdot 2HCl$		вычислено		% Cl 12,62
				% Cl (I) 12,59
				% Cl (II) 12,58.

Окись циклогексена и пиперидин

Смесь, состоящая из 11,5 г окиси циклогексена, 10 г пиперидина и 5 г воды, вносилась в стеклянную трубку. Последняя запаивалась и нагревалась на водяной бане в продолжение пяти часов. По охлаждении содержимое трубки разделилось на два слоя: нижний, маслянистый окрашенный в желтый цвет и, при стоянии, закристаллизовывающийся и верхний водянистый бесцветный. После разделения твердая часть просушивалась и подвергалась разгонке в вакууме. При температуре 142—143° и 21 мм давления перегналось 17,5 г почти бесцветной, маслянистой жидкости, которая в непродолжительном времени закристаллизовалась в кристаллы с температурой плавления 34°. Вещество не растворяется в воде, легко растворяется в эфире и спирте.

Анализ аминспирта производился непосредственным титрованием основания, растворенного предварительно в разведенном спирте, $\frac{1}{10}$ N раствором хлористоводородной кислоты (индикатор метилоранж).

I навеска: 0,2232 г; израсходовано на нейтрализацию 11,96 см³ $\frac{1}{10}$ N HCl.

$C_{11}H_{21}NO$ вычислено 12,19 см³

II навеска: 0,2782 г; израсходовано на нейтрализацию 15,1 см³ $\frac{1}{10}$ N HCl.

Вычислено 15,2 см³

Из производных аминспирта получены хлористоводородная соль и бензоат.

1. Хлористоводородная соль получалась растворением основания в абсолютном эфире и последующим прибавлением 10% спиртового раствора хлористого водорода до нейтральной реакции. Выпавший белый объемистый осадок очищался растворением в спирте и осаждением эфиром из спиртового раствора. Мелко-кристаллический порошок, плавится при температуре 266—268° с разложением.

Анализ на хлор по *Фольгарду* дал следующие результаты:

I навеска	0,1942	$\frac{1}{10}$ N	AgNO ₃	8,9 см ³
II	0,1052	$\frac{1}{10}$ N	AgNO ₃	4,8 "
$C_{11}H_{21}NO \cdot HCl$		вычислено		% Cl 16,15
		найдено		% Cl (I) 16,25
				% Cl (II) 16,17

2. Бензоильное производное. 1,9 г основания растворились в 5 г бензола. К раствору прибавлялось 1,4 г хлористого бензоила. При слабом и непродолжительном нагревании образовывался объемистый осадок. Перекристаллизацией из спирта получены мелкие игольчатые кристаллы. Плавится при 265—266° с разложением.

Вещество обладает анестезирующим действием (проба на язык).

Анализ на хлор дал следующие результаты:

I навеска	0,1266 г;	AgCl	0,0556
II "	0,1424 г;	AgCl	0,0622
$C_{18}H_{26}O_2N \cdot HCl$	вычислено	% Cl	10,96
	найдено	% Cl (I)	10,86
	"	% Cl (II)	10,8

Настоящая работа была закончена, когда мы познакомились с рефератом и со. статьей *Муссерона и Годшота*¹, получившим аминоспирт из окиси циклогексена и пиперазина, т. е. тем же способом, каким работали и мы. Авторы указывают для полученного ими 1.4-ди-(2'-циклогексанол-2')-N-пиперазина температуру плавления 205—206°, нами была найдена температура плавления 208—208,5°.

Надійшло до редакції

23-VI—1932 р.

¹ C. R. 194 616 (1932).

НАРІЗНІ РЕАКЦІЇ НА СУЛЬФІТИ ТА ТІОСУЛЬФАТИ ТА ПЕРЕВІРЕННЯ ЧУТЛИВОСТІ НАРІЗНИХ РЕАКЦІЙ НА СУЛЬФІДИ ТА СУЛЬФАТИ

Н. С. Ш у б.

(Аналітичний відділ Українського науково-дослідного хеміко-технологічного інституту)

У виробництвах, що виробляють сірковмісні сполуки або використовують їх, як сировину, добувані продукти звичайно забруднені від різних інших сірковмісних сполук.

Розробити методу, що нею можна було б швидко відкривати ці різні сірковмісні сполуки, коли вони є вкупі і разом з іншими сполуками, було б для подібних виробництв інтересно (зокрема для виробництва натрій-сульфіту, натрій-тіосульфату, леблянівської содової промисловости та для низки інших).

Питання це разом з тим важливе й з погляду методологічного.

Вважаючи на це, я з пропозиції проф. Н. А. Тана на ева взявся до вивчення нарізних реакцій на зазначені попереду аніони в суміші з аніонів F' , Cl' , Br' , J' , CN' , $Fe(CN)_6'''$, NO' , CO'' , C_2O_4' , CH_3CO_2' , PO_4''' та AsO_3''' , у формі солей калійних, натрійних та амонійних.

Кожної з солей перелічених попереду аніонів було, приблизно, по 0,1 грам-еквіваленту на 1 л суміші.

Випробовуючи той або той із 4-х сірковмісних аніонів, решту з додавано до відзначеної попереду суміші.

Вибираючи реактиви для нарізних реакцій на сульфіти та тіосульфати, треба було керуватися такими міркуваннями: а) можливістю вжити їх для нарізних реакцій на досліджувані йони, б) достатньою чутливістю і в) достатньою виразністю в діянні

І. Нарізна реакція на сульфіти

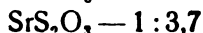
Як відомо, на сульфіти здавна вживають уже реакції, що відкрив Вёдеке¹ з нітропрусидним натрієм та цинковою сіллю (з великим надвишком). З названим реактивом нейтральні сульфіти дають червоне забарвлення. Чутливість цієї реакції більшає від домішки невеликих пайок жовтої кров'яної соли—тоді утворюється червоний осад. Тіосульфати цієї реакції не дають.

¹ Chem. Industrie (1881), S 164 (див. Ф. Тредвелл. Курс аналит. хімії, т. І: качественный анализ (1930), стор. 355—356.

На цьому спостереженні уґрунтовано запропонований від нього спосіб швидко визначати сульфіти в суміші з тіосульфатами та тіонатами.

У пізніших дослідях *Autenrieth'a Windows'a*¹ виявлено, що ця реакція не дуже певна, що вона непридатна на визначення невеликих пайок сульфіту з домішкою великої пайки тіосульфату. Через те зазначені автори вдаються до відділення сульфітів від тіосульфатів, використовуючи різну розчинність їхніх стронційних солей.

За даними цифрами авторів розчинність у воді



Відділивши через фільтрування осад SrSO_3 та промивши його холодною водою, розчиняють на фільтрі осад розведеною HCl і відкривають добуту H_2SO_3 із знебарвлення йодового розчину, а в фільтраті від SrSO_3 відкривають тіосульфат з виділення сірчаної каламуті від закислення та нагрівання розчину.

Щоб швидко визначити сульфіти в харчових продуктах, *W. Dehio* радить спосіб *A. E. Parkes'a*, уґрунтований на властивості SO_2 знебарвлювати йодо-крохмалевий розчин. 10 г речовини розтирають (або розводять) із 10—20 cm^3 води, вміщають у конічну колбочку на 50 cm^3 , додають туди 10 cm^3 приблизно 2*n*-сульфатової кислоти та 2—3 грудочки мармуру на виділення CO_2 . Потім закривають відтулину колби паперовим кружком, просиченим 1%-розчином крохмалю. На середину кружка пускають 1 краплю 1%-го розчину йоду. Коли є сульфіти в досліджуваній речовині, то SO_2 , виділюючись, уже через 5 хвилин знебарвлює синю барву. Щоб зв'язати можливу тут домішку сульфідів, попереду додають у колбочку 1 cm^3 приблизно 5%-го розчину мідь-сульфату. Реакція ця чутлива, дає змогу відкрити 0,0025% SO_2 у досліджуваній речовині, але $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ дає тусамуреакцію.

Найцікавіша є реакція фуксину на сульфіти.

Ще року 1866 *H. Schiff*² відкрив, що фуксин знебарвлюється від надвишку сульфитової кислоти, і цей знебарвлений розчин з альдегідами утворює синьочервоний барвник.

Пізніше *E. Votocek*³ відкрив, що розчини нормальних сульфітів майже вміть реагують з розведеними розчинами багатьох барвників і трифенільметанового ряду (фуксином, малахітовою зеленою тощо), знебарвлюючи їх (відома реакція з вільною сульфитовою кислотою або розчинами гідросульфітів; ця реакція відзначається майже миттєвістю, і на цьому *E. Votocek* уґрунтовує вжиток її в якісній аналізі).

¹ Zeltschr. für analyt. Chemie, 37, 290 (1896)

² Zeltschr. für analyt. Chemie 80, 314 (1930).

³ А. 144 45. Цієї статті я не знайшов, а пишу за статтею *U. Wieland'a* та *G. Scheuning'a*. В. 54 2527.

⁴ В. 40 (1907) S. 414.

За E. Votosek'ом, подібно до нормальних сульфїтів, так само реагують на названі барвники й сульфїди (моно-та полі-сульфїди). Через те, коли на попередній спробі з натрій-нітро-пруссидом виявиться вміст сульфїдів, то їх відділяють збовтуючи розчин із CdCO_3 , та відфільтровуючи CdS , що випав, а після цього вже фільтрат випробовують на сульфїти.

Щодо тіосульфатів, ди, три- та тетратіонатів, а також гідрокарбонатів, фосфатів тощо (яких іще саме—автор не відзначає), то вони, не знебарвлюючи названих барвників, не заважають у цій реакції на сульфїти.

Не знебарвлюють також фуксину, а через те не заважають у цій реакції, на думку названого автора, і сульфїдрати.

Коли є вільний луг, то автор радить перетворювати його течією CO_2 на гідрокарбонат, а коли розчин кислий (з домішкою гідросульфїту або вільної H_2SO_3), то додають надвишок чистого гідрокарбонату і після цього роблять пробу на сульфїти.

Реактив готують так: змішують три об'єми розчину фуксину (0,25 г фуксину на 1 л води) з 1 об'ємом розчину малахітової зеленої (0,25 г малахітової зеленої на 1 л води).

Що з великими концентраціями барвників лишається рожевисте (від фуксину) та злегка зеленясте (від малахітової зеленої) забарвлення, то від ужитку зазначеної попереду суміші обидва забарвлення компенсуються, і розчин здається нам безколірний. Випробовують так: до 2—3-х cm^3 досліджуваного розчину в пробівці приливають 1, 2, 3 й більше крапель розчину мішанини з фуксину та малахітової зеленої. Якщо розчин умить знебарвлюється, то це ознака, що є нормальний сульфїт. До знебарвленого розчину додають тоді достатню пайку водяного розчину ацетальдегіду. Після цього розчин відразу прибирає фіялкового забарвлення—то яснішого, що більше перед цим дано розчину барвника.

За E. Votosek'ом уміст 0,06 мг сульфїтової кислоти в формі нормального натрій-сульфїту в 1 cm^3 розчину не є ще границя чутливості даної реакції.

Трохи інакше розв'язує питання про вжиток розчину фуксину за реактив на сульфїти в суміші з тіосульфатами В. Е. Малиновський¹. Названий автор вважає, що з фуксином реагує тільки H_2SO_3 , а не MeSO_3 . Отже, навіть із зовсім нейтральним розчином реакції не буде. Через те, щоб забезпечити на реакцію злегка кисле середовище, автор закисляє фуксинний реактив сульфатовою кислотою.

Досліджуваний розчин попереду нейтралізують за феноль-фталейном.

Реактив готують так: 0,34 г фуксину розчиняють у л воді, де є 1 г H_2SO_4 . Такого закислення реактиву, на авторову думку, досить, щоб знищити легку лужність досліджуваного

¹ Укр. Хем. Ж., стор. 181 (1930).

Отже, в молекулі ізомеру утворюється сильний хромофор (хіноїдне угруповання) з наявністю авксохромів. Через те стає тепер зрозуміле утворення барвника від чину кислоти.

Якщо тепер на добуту сіль подіяти основою, сильнішою, ніж основа барвника, то ця основа буде витиснена з її соли, і хіноїдна форма знов переториться на тривкішу та безколірну бензоїдну форму. Цим, як видно, можна пояснити, чого з великими концентраціями барвника після того, як його знебарвлено, від діяння лужного середовища лишається легке забарвлення (властиве, як видно, справжній основі хіноїдної форми), що потім ступнево блідне і, нарешті, зовсім зникає, коли хіноїдна форма перетвориться на безколірну бензоїдну.

Вважаючи на зазначений вплив лужного середовища на барвник, мусимо ми уважно поставитися до питання про середовище, коли вживаємо фуксину за реактив на сульфїти.

Із спроб виходить, що розчин чистого NaHCO_3 не знебарвлює (принаймні, помітно) барвника.

У розчині NaHCO_3 $R_H = 8,37$. Отже, лужність середовища, рівнозначна з $R_H = 8,37$, не позначається на барвнику, і її можна припустити. Тим паче припустима та лужність, що утворюється від неутралізації лужного розчину за фенольфталеїном, бо цей індикатор знебарвлюється, коли R_H приблизно $= 8,2-8,3$.

У 0,1 Н розчині Na_2SO_3	$R_H = 10$
0,01 " " "	$R_H = 9,5$
0,00 " " "	$R_H = 9$

Із цих цифер видно, що розчини нормальних сульфїтів знебарвлюватимуть барвник не тільки своїм SO_3^{--} -йоном, але й лужністю середовища. І тільки тоді, коли розведення ще більше, лужність не позначатиметься.

Цього у Votosek'a не відзначено.

Далі, як зазначено попереду, названий автор вважає, що сульфгїдрати не знебарвлюють барвників, тоді як сульфїди діють на барвники подібно до нормальних сульфїтів.

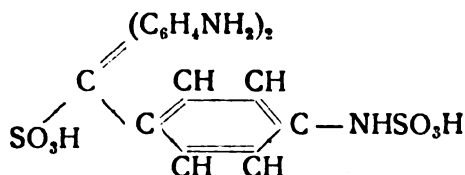
Слід, проте, відзначити, що знебарвлення барвників від сульфїдів треба, як видно, скласти не на S^{--} -йони, а на чималу лужність водяних розчинів сульфїдів.

Щодо сульфгїдрату, то у нього $R_H = 11,08^1$. Це лужність, як видно, достатня, щоб витиснути з барвника його основу — отже, знебарвити його.

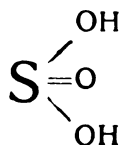
Але навіть, коли неутралізують за фенольфталеїном, — а тоді в розчині утворюється мішанина сульфгїдрату та водень-сульфїду, — цей розчин за моїми спостереженнями досить добре знебарвлює барвник. Можна, отже, припустити, що знебарвно діє якраз HS^- -йон (H_2S не знебарвлює фуксину).

¹ Вартості K_s на обчислення R_H взято (у всіх випадках) із таблиці, наведеної в І Кольгофа „Об'ємний аналіз, ч. 1 (1930), стор. 279 — 280 (рос. переклад за ред. В. Хлопца).

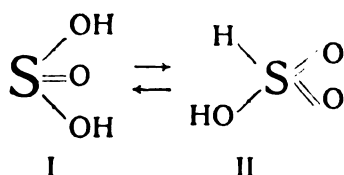
Щоб в'янути, як позначається кисле середовище на реакції між барвниками та сульфитовою кислотою (сульфітами), наведемо структуру утвореної в даній реакції фуксинсульфитової кислоти, що їй надають такої формули будови²:



Як видно з наведеної формули, хіноїдне угруповання барвника перетворилося на бензоїдне, і забарвлення від цього зникло. Разом з тим утворена фуксинсульфитова кислота являє собою сульфонову кислоту (або сульфокислоту). Але в сульфокислотах сірка сульфогрупи шестивалентна, а в сульфитовій кислоті сірка 4-валентна:



З деяких фактів можна, проте, виснувати, що сірка в сульфитовій кислоті та в її солях виявляє тенденцію перетворюватися на 6-тивалентну сірку³, а в неї буде асиметрична структура II



Щоб пояснити будову утвореної під час реакції фуксинсульфитової кислоти, треба припустити, що з барвником реагує друга тавтомерна форма сульфитової кислоти та її солей із 6-ти валентною сіркою.

Що у II-ї форми валентність сірки більша, ніж у I-ї, то кислі властивості II-ї форми виявлені далеко дужче, ніж у першій формі. Отже, водневі йони гальмуватимуть перетворення I-ї форми на II і через те затримуватимуть знебарвлювання барвнику, а гідроксильні йони, як видно, діятимуть супротивно, посилюючи реакцію.

¹ С. И. Реформатский „Начальный курс органической химии“ стор. 230 (1930).

² Н. Kaufmann. Die Valenzlehre, . 171 (1917).

Через те навряд чи можна вважати за доцільне закисляти барвник, щоб утворити кисле середовище, як це робить В. Е. Малиновський.

Якщо досліджуваний розчин неутралізувати за фенольфта-лейном, то ми матиме лужність, недостатню на витиснювання з барвника вільної основи (отже, недостатню на його знебарвлен-ня), але достатню для того, щоб дуже полегшити та пришвид-шити перетворення першої форми сульфїтової кислоти (та її солей) на другу з 6-тивалентною сіркою — отже, дуже при-швидшити реакцію сульфїту з барвником, як це цілком потвер-джено на спробі.

Усі зазначені попереду міркування ми зважили, коли оста-точно виробляли методику нарізної реакції на сульфїти.

Експериментальна частина

Реактив: виготовлено через розчинення 0,35 г фуксину в 1 л води (не закисленої). Мені здається, що знебарвлення буває виразніше (ясніше), коли користати з самого фуксину, а не з мішанини фуксину та малахітової зеленої.

Якщо іноді й лишається ледве помітне рожевисто-буре за-барвлення, то досить зробити сліпу спробу з однією краплиною фуксину. Роблячи пробу на сірковмісні йони, я брав кальбаум-ські препарати (крім сульфїту, виготовленого в лябораторії Київського хеміко-технологічного інституту). Випробувано ре-акцію на розчин фуксину кожного з 17 аніонів, неутралізованих попереду, якщо треба було, за фенольфта-лейном. Крім сульфїту, барвник знебарвлювався, як уже попереду зазначено, і від суль-фїду, неутралізованого за фенольфта-лейном, точніше від HS'-йону.

Суміш аніонів усіх, крім SO₃²⁻ та S²⁻-йонів, неутралізована за фенельфта-лейном, теж не знебарвлює барвника.

Суміш усіх аніонів, крім SO₃²⁻-йону, після осаджування та відділення S²⁻-йону (фільтрат неутралізують за фенольфта-лей-ном) теж не знебарвлює барвника.

Фільтрат знебарвлює швидко, майже вмить і чималу пайку барвника, якщо в суміші аніонів був SO₃²⁻-йон.

Якщо з попередньої спроби з лужним розчином плюмбїту виявляли вміст S²⁻-йону, то його осаджували PbCO₃¹ змуле-ним у 10% розчині Na₂CO₃.

До PbCO₃ додають достатню пайку Na₂CO₃, що трапляє у філь-трат. Це для того, щоб забезпечити достатню буферну ємність буферного розчину, коли під час неутралізації фільтрату за фе-нольфта-лейном розведеною хлоридною або ацетатовою кислотою приливали, як це часто буває в подібних випадках, надвишок кислоти.

¹ CdCO₃ замінено на PbCO₃ через те, що PbS краще й чистіше фільтрується, ніж CdS.

Вважаючи на те, що R_H - число дуже позначається на чутливості реакції поміж фуксином та сульфїтами, треба подбати про долучення достатньої пайки Na_2CO_3 . Радять неутралїзувати, користаючи з каплярної піпетки. Коли я взяв 5 см³ 0,001 молярного розчину сульфїту (в 1 см³ розчину 0,08 мг сульфїтової кислоти в формї нормального сульфїту),—то, додаючи його повільно по одній краплї на хвилину і ще повільніше, я знебарвив кілька крапель розчину барвника.

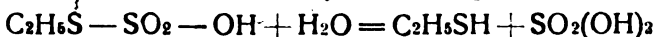
Коли я взяв 5 см³ 0,0005 молярного розчину (в 1 см³ 0,04 мг) сульфїтової кислоти в формї нормального сульфїту, але додав близько 2 см³ 10%-розчину Na_2CO_3 , неутралїзував його потім за фенолфталеїном, то цей розчин знебарвив умить 1,5—2 см³ розчину фуксини і трохи повільніше знебарвлював барвник і далі.

Ті самі результати виходять і тоді, коли сульфїт відкривають у суміші всіх 17-тьох анїонів.

Зазначена попереду чутливість цієї реакції не є ще границя чутливості.

II. Нарїзна реакція на тіосульфати

Спочатку гадали для нарїзної реакції на натрій-тіосульфат використати його реакцію на галогенїди алкїлів, що з ними, як відомо¹, він дає сіль тіосульфокислоти, а з неї після закислення видїляється вільна тіосульфокислота; вона нетривка і через те легко розкладається на меркаптан та сульфатову кислоту — у формї цих сполук і можна було б відкрити тіосульфат.



Добрих результатів я досі не добув. Проте, на тіосульфати є давно відома й добра реакція: це видїлення каламутї сірки від закислення та кип'ятіння.

З усієї суміші зазначених попереду анїонів у цій реакції заважають такі анїони:

1. $Fe(CN)_6^{4-}$, бо від закислення та кип'ятіння жовта кров'яна сіль починає розкладатися, а від цього утворюється берлінська блакить, що дає спочатку синю опалесценцію, а потім і каламуть.

2. S^{2-} та SO_3^{2-} , бо від закислення через реакцію поміж H_2S та H_2SO_3 може видїлитися каламуть сірки.

2а. AsO_3^{3-} , бо від закислення може видїлитися каламуть арсенїтової кислоти.

3. S^{2-} та AsO_3^{3-} , бо від закислення може видїлитися As_2O_3 .

4. Полїсульфїди.

Через те, коли з попередньої проби з Fe^{3+} виявлено вміст $Fe(CN)_6^{4-}$, на спробі в $Pb(ONa)_2$ виявлено вміст S^{2-} -йону, а від

¹ Чичибабїя. „Основные начала орган. химии“ (1929), стр. 173

закислення розчину виділюється жовтий осад As_2S_3 (якщо в суміші немає S^{2-} -йону, то під час попередньої спроби на AsO_3^{3-} -йон треба додати S^{2-} -йону), то всі ці аніони, що заважають відкрити тіосульфат, відділяють Zn^{2+} -йоном і після цього до 5 см³ фільтрату приливають HCl та кип'ятять. Якщо протягом 4—5 хвилин не з'явиться ні каламуті, ні опалесценції, то це ознака, що нема $S_2O_3^{2-}$ -йону.

Коли перевіряли чутливість реакції, то добуто такі дані:

Таблиця 1

№№	См ³ дослідж. розчину або фільтрату	Концентрація на молі в л	Після закислення та кип'ятіння в HCl	Швидкість
1	5—6	0,1	Густа каламуть	Відразу
2	"	0,01	"	"
3	"	0,002	Каламуть	Близько хвилини
4	"	0,001	Опалесценція, що ступнево посилюється	Близько 3 хв.

Отже, цієї реакцією тіосульфат можна виявити в суміші аніонів у 5 см³ фільтрату, коли в ньому на 1 см припадає 0,11 мг тіосульфатової кислоти в формі її нормальної соли.

III. Чутливість нарізної реакції на сульфати

За реактив для нарізної реакції на SO_4^{2-} вживано приблизно 10%-ий розчин $BaCl_2$ у двонормальній HCl.

В суміші з SO_4^{2-} цей реактив відразу дає осад або каламуть. Що відкрити SO_4^{2-} заважають ті самі аніони, як і під час відкриття $S_2O_3^{2-}$, то коли з попередніх спроб виявлено вміст цих аніонів,—роблять так само, як і виробовуючи на $S_2O_3^{2-}$.

Якщо в суміші концентрація тіосульфату велика, то від HCl (що в ній розчинений $BaCl_2$) може з'явитися каламуть сірки.

В цьому випадку треба розвести розчин у 2-3 рази перше, ніж робити спробу на SO_4^{2-} , а головне—про вміст SO_4^{2-} треба висновувати із швидкості з'явлення каламуті. Від SO_4^{2-} каламуть з'являється зараз, як прилито реактиву, а від $S_2O_3^{2-}$, навіть коли концентрації його чималі, каламуть з'являється через 10-15 сек. Що швидкість з'явлення каламуті від SO_4^{2-} , коли в суміші є $S_2O_3^{2-}$, є важлива ознака, то не радиться закисляти розчин HCl, а потім приливати розчину $BaCl_2$: краще відразу діяти $BaCl_2$ розчиненим у HCl, як зазначено попереду.

Таблиця 2

№№	См ³ розчину або фільтрату	Концентрація на молі в л	Після додавання реактиву ВаСl ₂ у НСl	Швидкість	Примітка
1	5-6	0,1	Білий осад	Відразу	
2	"	0,01	"	"	
3	"	0,005	Біла каламуть	"	
4	"	0,002	"	"	
5	"	0,001	"Легка"	"	Каламуть ступнево посилюється.

Отже, цією реакцією можна надійно виявити у 5 см³ розчину або фільтрату сульфат-йон, коли на см³ розчину припадає 0,01 мг сульфатової кислоти в формі сульфату.

IV. Чутливість нарізної реакції на сульфідні

За реактив для нарізної реакції на сульфідні вживають лужний розчин плюмбіту. Жоден з аніонів у зазначеній попереду суміші не заважає в цій реакції.

Треба подбати, щоб розчин плюмбіту був доволі лужний, інакше бо деякі інші аніони в цій суміші дадуть осад. Проте, осад від інших аніонів білий, а через те й не дуже заважає.

Таблиця 3

№№	См ³ розчину.	Концентрація молі в л	Після додавання лужного розчину плюмбіту	Примітка
1	10	0,01	Чорний осад	
2	"	0,005	" "	
3	"	0,002	Темноруда каламуть	
4	"	0,001	Рудий розчин	
5	"	0,0005	Злегка руд. розчин	
6	"	0,0001	" " "	
7	"	0,00005	Мало помітний рудий відтінок	(Добре помітн. коли поряд зробити сліпу пробу)

З цієї таблиці видно, що користаючи з лужного розчину плюмбіту, можна відкрити сульфідні у зазначеній попереду суміші аніонів, коли на 1 см³ розчину припадає 0,0017 мг Н₂S в формі нормального суфльду.

Висновки

Отже, розроблено нарізні реакції на SO₃" та S₂O₃"-йони та перевірено чутливість нарізної реакції на S" та SO₄"-йони, коли вони разом є в суміші та з домішкою таких аніонів: F', Cl', Br', J', CN', CNS', Fe(CN)₆"", NO₃', CH₃CO₂', PO₄"", C₂O₄"", CO₃"", AsO₃"".

Випробовуючи на $S_2O_3^{2-}$ та SO_4^{2-} , взято кальбаумські препарати; на SO_3^{2-} взято препарат, виготовлений у лабораторії Київського технологічного інституту; на S^{2-} вживано й кальбаумського препарату і тількищо виготованого в лабораторії Київського Х. Т. І.

Для нарізної реакції на SO_3^{2-} вживано розведеного розчину фуксину (0,35 г фуксину на 1 л води).

Найпридатніше для даної реакції, як виявилось, було середовище, що в ньому $pH = 8,2 - 8,3$ (припадає на момент цілковитого знебарвлення фенольфталеїну).

Якщо у попередній спробі з лужним розчином плюмбіту виявиться вміст S^{2-} -йону, то його треба відділити перше, ніж випробовувати на SO_3^{2-} .

Для цього приливають до розчину $PbCO_3$ збовтаного в 10% - му розчині соди. Тоді S^{2-} осідає в формі PbS , що його відфільтровують і, неутралізавши 5 cm^3 фільтрату за фенольфталеїном хлоридною або ацетатовою кислотою, приливають краплями zarazом по 5—10 крапель фуксинового розчину. Якщо барвник знебарвлюється вміть, то це ознака, що є SO_3^{2-} -йон.

Коли нема S^{2-} -йону, то до досліджуваного розчину приливають 1,5—2 cm^3 10% розчину Na_2CO_3 , неутралізують за фенольфталеїном хлоридною або ацетатовою кислотою і приливають потім фуксинового розчину, як зазначено попереду.

Якщо розчин дуже лужний, то коли осаджують S^{2-} -йон через $PbCO_3$, до фільтрату переходить певна пайка олива в формі плюмбіту, а від неутралізації за фенольфталеїном випадає біла каламуть $Pb(OH)_2$. Ця каламуть властиво, не заважає в реакції на SO_3^{2-} , але коли бажано її уникнути, то перед тим, як додавати $PbCO_3$, треба розчин неутралізувати за фенольфталеїном.

Чутливість реакції: коли на 1 cm^3 розчину припадає 0,04 мг сульфітової кислоти у формі нормального сульфіту, то 5 cm^3 такого розчину вміть знебарвлюють 1,5—2 cm^3 розчину барвника, і знебарвлюють далі нові його пайки, хоч і повільніше.

За реактив для нарізної реакції на $S_2O_3^{2-}$ править HCl . Від закислення та кип'ятіння виділяється каламуть сірки.

Якщо з попередніх випробовувань виявлено $Fe(CN)_6^{4-}$ -йон (проба з Fe^{3+}), AsO_3^{3-} (проба з H_2S у закисленому середовищі), одночасний уміст S^{2-} та SO_3^{2-} (спроба на $Pb(ONa)_2$ та фуксиновий розчин) та полісульфіди, то всі ці аніони відділяють Zn^{2+} -йоном, бо ці аніони заважають відкрити $S_2O_3^{2-}$. Ради швидкості можна зробити тільки одну попередню спробу з груповим реактивом — Zn^{2+} -йоном на аніони, що заважають відкрити $S_2O_3^{2-}$ -йони.

5 cm^3 фільтрату (або початкового розчину) закисляють HCl та кип'ятять. Якщо через 4—5 хвилин не з'являється ні каламуті, ні опалесценції, то це ознака, що нема $S_2O_3^{2-}$.

Чутливість реакції: коли на 1 см³ розчину припадає 0,11 мг тіосульфатової кислоти в формі тіосульфату, то 5 см³ розчину після закислення HCl та кип'ятіння дають приблизно через 3 хвилини оцалесценцію, що посилюється до каламуті.

Для нарізної реакції на SO₄^{''} беруть приблизно 10%'-й розчин BaCl₂ у 2—2,5 н HCl. У цій реакції заважають ті самі аніони, що заважають відкрити S₂O₃^{''} і, якщо на попередніх спробах виявлено ці аніони, то їх, як і там, відділяють Z_n^{''}-йонном. Після цього до 4—5 см³ фільтрату (або початкового розчину) приливають реактиву (BaCl₂, розчиненого в HCl) і, якщо зразу з'явиться осад або каламуть, то це ознака, що є SO₄^{''}-йон.

Чутливість реакції: коли на 1 см³ розчину припадає 0,1 мг H₂SO₄ у формі сульфату, то реактив дає у 4—5 см³ розчину відразу білу каламуть.

За реактив на S['] вживано лужного розчину Pb(ONa)₂. Решта аніонів у цій реакції не заважає.

Залежно від концентрації S^{''}-йону утворюється або чорний осад, або буро-руда каламуть, або руде забарвлення.

Чутливість реакції: коли на 1 см³ розчину припадає 0,0017 мг H₂S у формі сульфіді, то реактив дає у 10 см³ розчину злегка руде забарвлення.

Наприкінці вважаю за свій обов'язок висловити подяку професорові Н. А. Тананасеву, що під його загальним керуванням зроблено цю роботу, за його порадою та вказівками.

Надійшло до редакції
26/VI-1932 р.

Folgerungen

Folglich sind der getrennten Nachweise von SO₃^{''} und S₂O₃^{''}-Jonen bearbeitet und die Empfindlichkeit der getrennte Nachweise von S^{''} und SO₄^{''}-Jonen bei ihrer gleichzeitigen Anwesenheit und bei Gegenwart folgender Anionen: F['], Cl['], Br['], J['], CN['], CNS['], Fe(CN)₆^{''''}, NO₃['], CH₃CO₂['], PO₄^{'''}, C₂O₄^{''}, CO₃^{''}, AsO₃^{'''} kontrolliert.

Bei der Prüfung auf S₂O₃^{''} und SO₄^{''} waren Kalbaumspräparate genommen; auf SO₃^{''} war das im Laboratorium des Kiewerschemie-Technologischen Instituts vorbereitete Präparat genommen, auf S^{''} wurde sowohl das Kalbaumsche als auch das im Laboratorium des K. Ch. T. Inst. frisch vorbereitete Präparat angewendet.

1. Für der getrennte Nachweis auf SO₃^{''} wurde die verdünnte Lösung von Fuchsin (0,35 gr. Fuchsin auf 1 Liter Wasser) angewendet.

Am meisten geeignet zur gegebenen Reaktion erwies sich die dem P_H = 8,2—8,3 (entspricht dem Momente der vollständigen Entfärbung von Phenol-Phtalein) antwortende Mitte.

Wenn die vorläufige Probe mit der Alkalilösung von Plumbit die Anwesenheit von S^{''}-Jon erwies, so sei es nötig dies, vordem die Prüfung auf SO₃^{''} ausgeführt wird zu entfernen.

Dazu giesst man zur Lösung das in der 10%⁰-tigen Sodalösung durch schüttelte $PbCO_3$ zu, dabei wird das S'' in Form von PbS gefällt, filtriert ab und nachdem man 5 cm^3 von Filtrat nach Phenol-Phtalein durch Salz- oder Essigsäure neutralisiert hat, giesst man tropfenweise (auf einmal 5—10 Tropfen) Fuchsinlösung zu. Wenn eine momentane Entfärbung des Färbungsmittels vorkommt, so wird von der Anwesenheit des SO_3'' -Jons gehandelt.

Bei Abwesenheit von S'' -Jon giesst man zur prüfenden Lösung 1,5—2 cm^3 von 10%⁰-tiger Lösung des Na_2CO_3 zu, neutralisiert nach Phenol-Phtalein durch Salz- oder Essigsäure und giesst dann, wie oben gezeigt ist, Fuchsinlösung zu.

Wenn die Lösung stark alkalisch ist, so geht bei der Fällung des S'' -Jon durch $PbCO_3$ eine gewisse Menge von Plumbum in Form von Plumbit ins Filtrat über, und bei der Neutralisation nach Phenol-Phtalein fällt weisses Trübe $Pb(OH)_2$ aus. Dieses Trübe stört eigentlich der Reaktion auf SO_3'' nicht, will man aber es zu vermeiden, so muss man vor dem Zugeben von $PbCO_3$ die Lösung nach Phenol-Phtalein neutralisieren.

Empfindlichkeit der Reaktion

Bei Gehalt von 0,04 mgr. schwefliger Säure in Form von Normal-Sulfit in 1 cm^3 entfärben 5 cm^3 solch einer Lösung augenblicklich 1,5—2 cm^3 der Lösung von Färbungsmittel und des Entfärben wird noch fortgesetzt, aber schon verzögert.

2. Als Reagens für der getrennte Nachweis von S_2O_3'' dient das HCl. Beim Säuern und Kochen wird das Trübe des Schwefels ausgeschieden.

Haben die vorläufigen Prüfungen das $Fe(CN)_6''''$ -Jon (Probe mit Fe''') AsO_4''' (Probe mit H_2S in saurer Mitte), gleichzeitige Gegenwart von S'' und SO_3'' (Probe mit $Pb(aNa)_2$ und mit Fuchsinlösung) und Polysulfide erwiesen, so werden all diese Anionen durch Zn'' -Jon entfernt, da diese Anionen der Entdeckung von S_2O_3 stören.

In Beschleunigungszwecke kann man sich mit einer vorläufigen Probe mit dem Gruppenreagens— Ln'' Jon auf die der Entdeckung des S_2O_3'' -Jons störenden Anione beschränken.

5 cm^3 von Filtrat (oder der Anfangslösung) werden mit HCl gesäuert und gekocht. Wenn in 4—5 Minuten weder Trübe noch Opaleszenz erscheinen, so wird von der Abwesenheit des S_2O_3'' gesprochen.

Empfindlichkeit der Reaktion

Bei Gehalt von 0,11 mgr. der Thioschwefelsäure in 1 cm^3 Lösung in Form von Thiosulfat, geben 5 cm^3 nach dem Säuern durch HCl und Kochen ungefähr in 3 Minuten das bis zum Trübe verstärkende Opaleszenz.

3. Zur getrennte Nachweis von $\text{SO}_4^{''}$, wurde ungetähr 10⁰/₁₀-tige Lösung BaCl_2 in 2—2,5 N HCl angewendet. Dieser Reaktion stören dieselben Anionen, die der Entdeckung von $\text{S}_2\text{O}_3^{''}$ stören und wenn die vorläufigen Proben die störenden Anionen erwiesen, so entfernt man sie, wie auch früher, durch das $\text{Zn}^{''}$ -Jon, nachdem giesst man zu 4—5 cm³ von Filtrat (oder der Anfangslösung) das Reagens (BaCl_2 , gelöst in HCl) zu, und wenn auf einmal ein Niederschlag oder das Trübe erscheint, so spricht man von der Anwesenheit des $\text{SO}_4^{''}$ -Jons.

Empfindl. der Reaktion: bei Gehalt von 0,1 mgr. H_2SO_4 in Form von Sulfat in 1 cm³ Lösung, gibt das Reagens in 4—5 cm³ Lösung auf einmal weisses Trübe.

4. Als Reagens auf $\text{S}^{''}$ wurde die Alkalilösung $\text{Pb}(\text{ONa})_2$ angewendet. Die übrigen Anionen stören dieser Reaktion nicht.

Abhängig von der Konzentration von $\text{S}^{''}$ -Jon wird entweder schwarzer Niederschlag, oder dunkelbraunes Trübe, oder braune Färbung erhalten.

Empfindlichkeit der Reaktion

Bei Gehalt von 0,0017 mgr. H_2S in Form von Sulfid in 1 cm³ gibt das Reagens in 10 cm³ Lösung eine schwachbraune Färbung

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТ-ИОНА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ L_p ОСАДКА MgAmPO₄ · 6H₂O

Н. А. Тананаев и П. С. Савченко

(Аналитический Отдел Укр. Н. И. Хим.-технического Института)

Как известно, определение фосфат-иона производится обыкновенно в виде фосфата магния и аммония. И наоборот, магний, для его количественного определения, осаждают избытком какого-нибудь растворимого фосфата в виде того же соединения. Определение названных компонентов имеет большое практическое значение. Достаточно упомянуть, что они играют большую роль при анализе силикатов, фосфоритов, известняков и т. д. Таким образом, изучение процесса осаждения названных компонентов является чрезвычайно важной задачей.

Несмотря на то, что по этому поводу существует богатая литература, мы до сих пор не имеем достаточно объективных данных для создания рационального метода анализа. До сих пор еще наблюдаются значительные расхождения в способах его ведения, ибо даже наиболее обстоятельные исследования в этой области не доведены до конкретного применения полученных данных. Кроме того, в существующих методах господствует грубый эмпиризм.

Исходной точкой для весового анализа является растворимость осаждаемого соединения или, правильнее, произведение растворимости (L_p). Только с точки зрения L_p весовое определение может быть научно обоснованным, т. е. только в этом случае ко всем моментам анализа можно применить теоретически обоснованные расчеты. Величина навески исследуемого вещества, количество осадителя, количество электролита, прибавляемого для уменьшения растворимости осадка, объем растворителя и т. д. — все это на основании L_p будет иметь единое теоретическое объяснение.

К сожалению, определение L_p для фосфорнокислого магния и аммония представляет большие затруднения. Это объясняется многими причинами. Во-первых, в образовании соли принимают участие три компонента; во-вторых, соотношение их может меняться, в зависимости от условий, в которых соль образуется (MgAmPO₄, MgHPO₄, Mg₃(PO₄)₂, MgAm₄(PO₄)₂); в третьих, меняется количество гидратной воды (MgAmPO₄, MgAmPO₄ · H₂O, MgAmPO₄ · 6H₂O) и, наконец, четвертое и самое главное, соль

гидролизует. Все эти обстоятельства в высшей степени затрудняют исследование фосфорно-кислого магния и аммония.

Мы задались целью получить в первую очередь эмпирические данные растворимости, потом увязать их по возможности с нашими общими теоретическими положениями. Эти данные послужат потом исходной точкой, как при определении фосфат-иона, так и магния.

Изучение вопроса было построено по следующему плану:

1. Подыскание метода и техники определения растворимости.
2. Изготовления препарата фосфорнокислого магния и аммония.
3. Исследование его состава.
4. Определение растворимости фосфорнокислого магния и аммония в воде.
5. Определение растворимости в хлористом аммонии.
" " в аммиаке.
" " в смеси хлористого аммония и аммиака.
6. Применение полученных данных к определению фосфатов.
7. Примерный ход анализа фосфатов.
8. Определение магния в силикатах.

1. Методика и техника определения растворимости

Метод определения состоял в следующем. Был приготовлен препарат фосфорнокислого магния и аммония и исследован его состав. Потом готовили водный насыщенный раствор его при температуре 25° . Раствор отфильтровывали около трех л, сухой остаток прокаливали и взвешивали в виде $Mg_2P_2O_7$. Нагущение производилось в обыкновенной реактивной склянке при помешивании. Оно продолжалось обыкновенно около трех часов; колебание температуры не более $0,5^\circ$. Отфильтровывали раствор через четыре фильтра механическим путем.

Фильтровальное приспособление конструировалось так. Маленькую воронку диаметром около 2,5 см обвязывали марлей, а поверх этого накладывали четыре фильтра один на другой так, что их можно было крепко обвязать ниткой, также как и марлю, вокруг кончика воронки. Воронку соединяли при помощи длинной, толстостенной резиновой трубки с реактивной склянкой, в которой собирался фильтрат. Эту склянку плотно закрывали пробкой с двумя стеклянными трубками, как в промывалке. Одну из этих трубок соединяли с упомянутой резиновой трубкой от воронки, на другую насаживали короткую резиновую трубку с зажимом Мора.

Такое устройство позволяло засасывать раствор, чтобы началось фильтрование, которое потом могло происходить большей частью и без засасывания по принципу сифона. Заса-

сывать раствор можно ртом, а лучше — при помощи водоструйного насоса, соединив короткую трубку прибора (резиновую) с колбой Бунзена. Конечно, последний способ более совершенный как по внешности, так и по существу дела. Фильтрация в этом случае можно регулировать как угодно, и процесс происходит очень равномерно.

Во время фильтрования воронку приходилось периодически погружать глубже в раствор. Раствор все время находился в термостате. За температурой смотрели, чтобы она не менялась. Фильтрация трех-четырех л раствора происходило приблизительно за час.

Раствор выпаривали сначала в большой фарфоровой чашке, потом в платиновой чашке с соляной кислотой для выделения SiO_2 , растворяли опять в соляной кислоте, отфильтровывали в платиновый тигель, прокаливали и взвешивали.

Выпаривание в фарфоровой чашке производили на воздушной бане, т. е. ставили чашку на две больших асбестовых сетки, которые устраивали так, что между ними было воздушное пространство, для чего между сетками клали фарфоровый треугольник или нижнюю сетку просто вгинали. В случае присутствия большого количества солей аммония, под конец выпаривание производили на водяной бане. Также выпаривание в платиновой чашке производили на водяной бане. Выпаривание в тигельке производили на специально для этого изготовленной асбестовой коробочке с круглыми вырезами на верхней крышке для тигля. Тот же принцип воздушной бани. Выпаривание в тигле требовало внимательного присмотра.

После прокаливания в продолжение минут пятнадцати на хорошей газовой горелке, уже после первого раза обычно достигали полноты прокаливания.

2. Изготовление препаратов

Первый препарат был изготовлен в общем по Йоргенсену¹. На три л общего объема брали: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 18 г, $AmCl$ — 16 г, Am_2HPO_4 — 8 г, конц. аммиака 189 см³. Данное количество ионов PO_4^{3-} осаждали избытком $MgSO_4 + AmCl + AmOH$, из расчета получить после осаждения следующую концентрацию ионов: Mg — 0,004 н, $AmCl$ — 0,1 н и NH_3 — 1 н. Кроме того условия были таковы, что осадка выпадало около 1 моля на 50 л раствора.

Что касается температуры осаждения, то мы руководствовались данными Н. А. Тананаева², который, изучая условия осаждения фосфорнокислого магния и аммония пришел к заключению, что при равных прочих условиях, лучший осадок (наименьшего объема) образуется при температуре 45°, что как

¹ Zl. anal. Ch. 44, 333 (1905).

² Н. А. Тананаев „Весовой анализ“ 78 — 83 (1931)

нельзя лучше согласуется с данными другого характера К. Бубе¹, о чем речь будет впереди. Поэтому все осаждения, как при изготовлении препаратов, так и во всех других случаях, мы производили при температуре около 45°.

Сам процесс осаждения для первого препарата производился таким образом, что к смеси растворов фосфорнокислого аммония, хлористого аммония и аммиака, приблизительно в 1800 см³ приливали очень осторожно, при сильном помешивании, раствор сернокислого магния в 200 см³. Препарат образовался слабо кристаллический. Его промыли сначала три раза горячим 2-х нормальным аммиаком, потом смесью аммиака и хлористого аммония и, наконец, спиртом и эфиром, потом просушили на воздухе и исследовали его состав.

Как показывает анализ, состав этого препарата более или менее соответствует формуле.

Препарат	Mg %		NH ₄ %	
	Найдено	Теоретич.	Найдено	Теоретич.
I	9,6	9,9	7,26	7,34
II	9,9	"	7,5	"

Низкие данные для первого препарата нужно, очевидно, объяснить тем, что он был еще немного влажный, потому что, как мы узнали позже, он очень медленно сохнет на воздухе. Во всяком случае, для его просыхания требуется несколько дней.

Второй препарат приготавливали осаждением PO₄^{'''} при помощи магnezальной смеси из кислого раствора, нейтрализуя его постепенно аммиаком, т. е. так как этот способ описан в обычных руководствах. Здесь обыкновенно берется большой избыток аммиака и хлористого аммония. В этом отношении мы сделали то видоизменение, что брали сравнительно небольшой избыток хлористого аммония и осаждали, как всегда, при температуре 45°, желая получить чистый гексагидрат. На 10 г Am₂HPO₄ взято 100 см³ смеси, состоящей из 24,6 г MgSO₄ · 7H₂O и 5,3 г AmCl. Раствор фосфата подкислили несколькими см³ концентрированной соляной кислоты, прибавили вышеназванную смесь и постепенно нейтрализовали 21,2 % аммиаком. После осаждения прибавили еще несколько см³ концентрированного аммиака. Осаждение производили в большом стакане, общий объем раствора был около двух л.

Осаждение вели очень осторожно, прибавляя аммиак по каплям, при сильном помешивании раствора палочкой. В тот момент, когда появлялись первые кристаллы, прибавление аммиака на время совсем прекращали и старались вызвать криста-

¹ Zt. anal. Ch. 49, 525.

лизацию одним лишь помешиванием раствора. Осадок получался кристаллический и, как показывает анализ, хорошего состава. Вообще, можно сказать, как правило, что хороший по внешнему виду осадок имеет правильный химический состав. Это зависит в значительной степени от технических условий ведения процесса осаждения. По отношению к фосфорнокислому магнию-аммоню это правило имеет особенное значение.

Остальные препараты приготавливали соответственно тем положениям, которые мы даем для всякого весового определения кристаллических осадков¹, не делая в этом отношении никакого исключения и для этой соли. В данном случае, приготавливая препарат, расчеты поданные в конце этой статьи в „Ходе определения“, мы увеличили в десять раз, имея в виду общий объем раствора 1500 см^3 , а не 150 , как при обыкновенном анализе, потому что нам желательно было получить препарата возможно больше. С другой стороны, относительно концентрации, мы желали сохранить наши обычные условия. Итак, на 1500 см^3 общего раствора брали:

$$\text{NaAmHPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \left(\frac{\text{M}}{200} = \frac{199,13}{200} = 0,9957 \right) \times 10 = 9,957 \text{ г}$$

$$\text{или } \text{Am}_2\text{HPO}_4 \left(\frac{\text{M}}{200} = \frac{132,11}{200} = 0,6606 \right) \times 10 = 6,606 \text{ г}$$

$$\text{AmCl} \left(\frac{2 \text{M}}{200} \cdot 1,5 = \frac{53,5 \cdot 2 \cdot 1,5}{200} = 0,8 \right) \times 10 = 8 \text{ г}$$

$$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \left(\frac{\text{M}}{200} \cdot 1,5 = \frac{246,44 \cdot 1,5}{200} = 1,85 \right) \times 10 = 18,5 \text{ г}$$

$$\text{HCl } 0,5 \text{ см}^3 \text{ конц.} \times 10 = 5 \text{ см}^3 \text{ конц.}$$

$$\text{AmOH } 1,5 \text{ см}^3 \text{ конц.} \times 10 = 15 \text{ см}^3 \text{ конц.}$$

Процесс осаждения производился также согласно указаниям, данным для отдельного определения. Соответственно этому, подкисленная соляной кислотой смесь фосфорнокислой соли, сернокислого магния и хлористого аммония занимала объем около 1200 см^3 , а аммиак разводили до $300-400 \text{ см}^3$ из прибора для осаждения кристаллических осадков² выпускали его медленно, при сильном помешивании палочкой. Осадок получался прекрасный. Кристаллы тяжелые сразу падали на дно и осадок занимал небольшой объем. Его промывали аммиачной водой,

¹ Н. А. Тананаев „Весовой анализ“ 53 — 54 (1931).

² Н. А. Тананиев „Весовой анализ“ 17 (1931).

содержащей приблизительно 1 см^3 концентрированного аммиака на 100 см^3 воды, потом спиртом, эфиром и сушили на воздухе.

Таким образом, придя к определенным выводам относительно концентрации компонентов осаждения, на основании работ с первыми препаратами, для дальнейшего употребления мы готовили их соответственно первым выводам. Это дало возможность проверить наши первые выводы в процессе этой же работы.

3. Исследование препаратов

Чтобы исследовать состав препарата его прокаливали, для определения процентного содержания Mg или PO_4''' в данном препарате относительно теоретически рассчитанного.

Для определения содержания аммония навеску препарата около полутора г переносили в высокую колбу Эрленмейера, прибавляли туда около 10 см^3 десятипроцентного раствора щелочи (NaOH) и отгоняли аммиак через холодильник в титрованный раствор 0,1 N соляной кислоты. Избыток кислоты оттитровывали щелочью.

О составе препаратов можно судить по следующим данным:

Препарат	Mg %		NH ₄ %	
	Найдено	Теорет.	Найдено	Теорет.
I. . . .	9,6	9,9	7,26	7,34
II. . . .	9,9	9,9	7,6	7,34
III. . . .	9,7	9,9	—	7,34
IV. . . .	9,9	9,9	7,3	7,34
V. . . .	9,9	9,9	7,3	7,34
VI. . . .	9,9	9,9	—	7,34

Таким образом можно считать, что состав препаратов вполне соответствует формуле.

4. Растворимость фосфорнокислого магния и аммония в воде

Произведя довольно много определений, мы в конце концов получили сходящиеся величины растворимости фосфорнокислого магния и аммония в воде. Для практических целей их можно считать вполне удовлетворительными, хотя в смысле абсолютной точности существуют некоторые расхождения.

Фосфорнокислый магний-аммоний особенно тщательно изучался К. Бубе¹. Его работа по этому вопросу является особенно

¹ Zt. anal. Ch. 49 5 25.

ценной. Как показал этот автор, осаждая соль при температуре близкой к кипению, мы получаем моногидрат ($MgAmPO_4 \cdot H_2O$), который при понижении температуры постепенно переходит в гексагидрат ($MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$). Точкой перехода является температура $47-48^\circ$, но этот переход совершается постепенно, таким образом и ниже $47-48^\circ$ может существовать моногидрат, но постоянно эта форма выше $47-48^\circ$. Тоже самое нужно сказать относительно гексагидрата. Образуется он при температуре ниже $47-48^\circ$, а выше постепенно переходит в моногидрат. Постоянной эта форма является ниже $47-48^\circ$.

Таким образом, приготовив препарат при температуре, скажем, выше 48° и работая потом с ним в водном растворе при температуре более низкой, мы всегда будем иметь смесь этих двух гидратов. И наоборот, приготовив препарат при температуре ниже точки перехода, и работая потом при более высокой температуре, мы опять таки будем иметь смесь гидратов. Относительно растворимости оба гидрата имеют различную характеристику. Можно было полагать, что расхождение в растворимости у предыдущих авторов и объясняется главным образом тем, что они производили определение смеси гидратов.

Вот почему мы все препараты изготовляли при температуре около 45° , желая получить определенный химический индивидуум-гексагидрат. К тому же гексагидрат менее растворим, чем моногидрат. С другой стороны, при совсем низкой температуре выпадает некристаллический осадок. Таким образом температура в 45° нам кажется самой подходящей.

Действительно, учитывая только что указанные моменты, при прочих равных условиях, можно получить постоянную величину растворимости магний-аммоний фосфата в воде.

Растворимость $Mg Am PO_4 \cdot 6 H_2O$ в воде (температура 25°).

I. ОРИЕНТИРОВОЧНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Порядок производства опытов	Препарат	Растворитель	Продолжит. насыщения	$Mg_2P_2O_7$ в 1 л	$MgAmPO_4$ в 1 л	Молей в 1 л
1	I	Дестил. вода I	2 суток	0,1076	0,1328	$9,66 \cdot 10^{-4}$
2	"	" " I	"	0,1095	0,1351	9,83 "
3	II	" " I	4 "	0,1068	0,1318	9,59 "
4	IV	" " II	3 часа	0,1073	0,1324	9,63 "
5	"	" " II	"	0,1130	0,1394	10,15 "
6	"	" " II	"	0,0918	0,1133	8,2 "
7	"	" " II	"	0,1118	0,1378	10,13 "

II. ОКОНЧАТЕЛЬНЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Порядок производства опытов	Препарат	Растворитель	Продолжит. насыщения	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ в 1 л	MgAmPO_4 в 1 л	Молей в 1 л
8	V	Вода дважды перегнанная	3 часа	0,0812	0,1002	$7,29 \cdot 10^{-4}$
9	"	"	"	0,0800	0,0987	$7,18 \cdot "$
10	VI	"	"	0,0800	0,0987	$7,18 \cdot "$
11	V	Дист. вода и прокипячен.	"	0,0797	0,0982	$7,16 \cdot "$

Таким образом, отбросив первые определения, как ориентировочные, проведенные более примитивным путем мы, наконец, пришли к совсем сходящимся величинам растворимости. В среднем из последних четырех определений $0,0987 \text{ г. MgAmPO}_4$ или $7,18 \cdot 10^{-4} \text{ г мол. на л.}$ Небольшие расхождения можно игнорировать, принимая во внимания малые абсолютные количества вещества, с которым приходилось иметь дело.

Это очень важный вывод. Оказывается, что целый ряд факторов, влияющих, как на состав, так и на дальнейшее поведение осадка, поддаются учету и их можно свести к некоторой постоянной. Это упрощает сложное явление и делает его доступным изучению.

Сравним наши данные с подобными определениями упомянутого К. Бубе. Из его же работы можно сделать заключение, что на растворимость фосфорнокислого магния-аммония главное влияние имеют такие факторы: состав осадка, температура и время насыщения (имеется в виду гидролиз, который автором доказывается). Однако, он не сводит их к какой-нибудь постоянной, которой он как будто добивался в отношении растворимости фосфорнокислого магния и аммония. И он приходит к выводу, что ни определение растворимости по электропроводности насыщенного раствора, ни определение растворимости химическим путем в чистой воде, как растворителе, не дает сходящихся результатов. Окончательная электропроводность при различном насыщении у него колебалась между 1340 и 1450. 10^{-7} обратных омов. Растворы, приготовляемые для определения химическим путем, давали 1370 и $2295 \cdot 10^{-7}$. Соответственно колебались данные растворимости, полученные химическим путем, между 0,08 и 0,135 г на л или 0,588 и 0,987 миллимолей MgAmPO_4 на л.

К этому нужно прибавить, что продолжительность насыщения у Бубе была самая разобразная, начиная с нескольких часов и кончая несколькими сутками. Определения производились: то по Mg, то по NH_4 , то по P_2O_5 . Кроме того, большинство

определений относится к смеси гидратов. Как раз те немногие определения, которые относятся к чистому препарату (моногоидрат) имеют довольно сходящиеся цифры—0,104, 0,107, 0,108 г $MgAmPO_4$ на л, хоть каждая из них получена различным путем—некоторые по Mg, другие по NH_3 и третям по P_2O_5 . Именно этот момент некоторой сходимости результатов у Бубе, к сожалению, не отмечен.

Итак, сравнение наших результатов с данными Бубе может быть лишь самого общего характера. Отметим только, что наше число растворимости фосфорнокислого магния-аммония в воде—0,0987 находится в пределах чисел Бубе—0,08—0,135 г $MgAmPO_4$ на л.

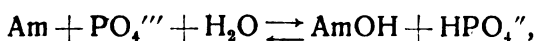
Получив постоянную величину растворимости, попробуем отсюда вывести произведение растворимости фосфорнокислого магния-аммония (L_p). Как мы уже указывали, этот вопрос решается в данном случае не легко. Здесь нужно учесть степень диссоциации и гидролиза соли. Воспользуемся схемой расчета Бубе¹.

Степень гидролиза приближенно можно вычислить по следующему уравнению:

$$K_h = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{кисл.}} \cdot K_{\text{осн.}}}$$

При этом допускается, что образовавшиеся количества кислоты и основания одинаковы, что в данном случае не совсем так.

Гидролиз фосфорнокислого магния и аммония выразим уравнением:



отсюда

$$K_h = \frac{(AmOH) \cdot (HPO_4'')}{(Am) \cdot (PO_4''')}$$

Так как мы приняли, что $AmOH$ и HPO_4'' образуются в одинаковых количествах, то

$$\sqrt{K_h} = \frac{AmOH}{Am}$$

т. е. константа гидролиза выражается отношением гидролизованной части к негидролизованной

$$\sqrt{K_h} = \frac{h}{1-h}$$

¹ В литературе по этому поводу укоренилось такое недоразумение в таблицах Ландольта указана величина произведения растворимости $MgAmPO_4$ 2,5 · 10⁻¹³ со ссылкой на K. Vibe (Zt. f. an. Ch. 49, 525). Но это полное недоразумение. У названного автора это число фигурирует в качестве примерного расчета, не имеющего никакого отношения к действительной величине произведения растворимости $MgAmPO_4$. Эту величину указывает И. Кольтгоф и другие авторы, очевидно, взяв ее из Ландольта.

Если K_{H_2O} при $25^\circ = 0,82 \cdot 10^{-14}$, $K_{AmOH} = 18,1 \cdot 10^{-6}$ и $K_{HPO_4''} = 5,6 \cdot 10^{-13}$, то

$$Kh = \frac{K_{H_2O}}{K_{AmOH} K_{HPO_4''}} = 809$$

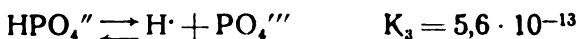
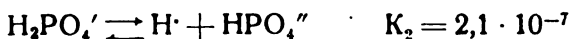
$$\frac{h}{1-h} = \sqrt{809} = 28,5 \text{ и } h = 0,966.$$

$1-h = 0,034$, т. е. около 97% соли гидролизировано и около 3% не гидролизировано.

Таким образом, исходя из наших данных растворимости $7,18 \cdot 10^{-4}$ молей в л и приняв во внимание указанную степень гидролиза, получаем следующую концентрацию ионов в насыщенном растворе фосфорнокислого магния-аммония:

$$(Mg^{++}) = 7,18 \cdot 10^{-4}, (Am) = 7,18 \cdot 10^{-4} \cdot 0,034.$$

Концентрацию PO_4''' вычислим отдельно, приняв во внимание еще степень диссоциации фосфорной кислоты. Она характеризуется таким образом:



Отсюда получаем:

$$1. [H^+] [H_2PO_4'] = [H_3PO_4] \cdot K_1$$

$$2. [H^+] [HPO_4''] = [H_2PO_4'] \cdot K_2$$

$$3. [H^+] [PO_4'''] = [HPO_4''] \cdot K_3$$

Общую концентрацию фосфорной кислоты можно представить в виде уравнения:

4. $[PO_4'''] + [HPO_4''] + [H_2PO_4'] + [H_3PO_4] = C$, где „C“ — общая концентрация фосфорной кислоты.

Зная концентрацию ионов водорода, можно по первым трем уравнениям, вычислить концентрацию каждого из ионов фосфорной кислоты. Вместо ионов водорода можно взять концентрацию гидроксильных ионов. Если количество образовавшихся кислоты и основания одинаковы, то произведение концентраций $[H^+]$ и $[OH^-]$, образовавшихся из них $= K_{H_2O}$, отсюда $[H^+] =$

$$= \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}$$

Подставив это выражение в каждое из трех первых уравнений и произведя некоторые вычисления имеем:

$$5. [HPO_4'] = \frac{[PO_4''']}{68 \cdot [OH']}$$

$$6. [H_2PO_4'] = \frac{[PO_4''']}{174 \cdot 10^7 [OH']^2}$$

$$7. [H_3PO_4] = \frac{[PO_4''']}{214 \cdot 10^{19} [OH']^3}$$

Третью константу диссоциации фосфорной кислоты игнорируем, т. е. последнее уравнение, как величину крайне малую, отбрасываем.

Вычислим концентрацию гидроксильных ионов. Концентрация аммиака в нашем случае равняется $7,18 \cdot 10^{-4} \cdot 0,966$. Степень диссоциации его в присутствии одноименных ионов Am вычисляется по уравнению

$$\frac{[(Am') + \alpha C] \cdot \alpha C}{(1 - \alpha) C} = K_{AmOH}$$

Подставив в это уравнение значения $Am' =$

$$= 7,18 \cdot 10^{-4} \cdot 0,034, AmOH = 7,18 \cdot 10^{-4} \cdot 0,966 \text{ и}$$

$$K_{AmOH} = 18,1 \cdot 10^{-6}, \text{ получим } \alpha = 0,13336.$$

Отсюда концентрация ионов гидроксила

$$[OH'] = 7,18 \cdot 10^{-4} \cdot 0,966 \cdot 0,13336 = 9,25 \cdot 10^{-5}.$$

Подставив это значение в 5, 6, 7 уравнение и соединив их при помощи уравнения 4-го, получим концентрацию $[PO_4'''] = 4,5 \cdot 10^{-6}$.

Итак, произведение растворимости фосфорнокислого магния-аммония определяется таким образом:

$$L_{MgAmPO_4} = [Mg^{2+}] \cdot [Am] \cdot [PO_4'''] = \\ = [7,18 \cdot 10^{-4}] \cdot [7,18 \cdot 10^{-4} \cdot 0,034] \cdot [4,5 \cdot 10^{-6}] = 7,88 \cdot 10^{-14}.$$

5. Растворимость в $AmCl$, $AmOH$ и $AmCl + AmOH$.

Из приведенных данных можно сделать такой вывод: соль довольно хорошо растворяется в воде и для весового определения, как будто непригодна. Но мы знаем, что многие соединения, относительно хорошо растворимые в воде, все таки удается определять весовым путем, искусственно уменьшая их

растворимость, для чего прибавляют сильный электролит с одноименным ионом. Эту роль чаще всего исполняет сам осадитель, который берется в избытке. Таким электролитом для фосфорнокислого магния и аммония является AmCl , AmOH и MgCl_2 , скажем, в случае осаждения фосфат-иона.

Из имеющихся в литературе данных нет никаких расхождений относительно влияния ионов магния или, соответственно, фосфат-иона на растворимость фосфорнокислого магния-аммония, а именно — присутствие этих ионов, как и нужно ожидать, уменьшает растворимость.

Сложнее оказывается влияние хлористого аммония и аммиака.

РАСТВОРИМОСТЬ В ХЛОРИСТОМ АММОНИИ (ТЕМПЕРАТУРА = 25°)

№	Пре-пар.	Растворитель	$\text{Mg}_3\text{P}_2\text{O}_7$ в 1 л	MgAmPO_4 в 1 л	Молей в 1 л	Примечание
1	IV	Вода	0,106	0,131	$9,52 \cdot 10^{-4}$	Среднее из 3-х определен.
2	"	$n/_{100}$ AmCl .	0,099	0,122	8,9 "	Тоже
3	"	$n/_{50}$ " .	0,097	0,120	8,7 "	"
4	"	$n/_{10}$ " .	0,130	0,160	11,6 "	Среднее из 2-х определен.
5	"	$n/_{5}$ " .	0,149	0,184	13,7 "	"
6	"	$n/_{1}$ " .	0,279	0,352	25,1 "	"

Все эти определения производились в одинаковых условиях, насколько позволяли наши технические возможности. Насыщение продолжалось, как всегда, около трех часов, при температуре 25°.

Для растворимости в воде взято число, полученное именно в тех условиях, в которых производились указанные в этой таблице определения. Среднее число взято из данных, отличающихся между собой не больше, как на $1-1\frac{1}{2}\%$.

Определения с другими препаратами и несколько в других условиях вполне подтвердили наметившиеся тенденции. Например, несколько определенных со вторым препаратом дали такие результаты:

$n/_{100}$ AmCl — 0,1185 г	MgAmPO_4	в 1 л
$n/_{50}$ " — 0,1119 "	"	"
$n/_{10}$ " — 0,1613 "	"	"

Сам хлористый аммоний, конечно, не мог дать такого остатка после прокаливании, так как тоже большое количество

$AmCl(\mu_1)$ в присутствии избытка аммиака дает сравнительно небольшой остаток от прокаливания:

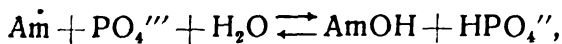
$$\mu_1 AmCl \quad - 0,3452 \text{ г } MgAmPO_4 \text{ в } 1 \text{ л}$$

$$\mu_1 AmCl + 5 \text{ н } AmOH - 0,0248 \text{ „ „ „ „}$$

Мы видим, что хлористый аммоний в слабых концентрациях немного уменьшает растворимость фосфорнокислого магния-аммония. Как будто бы можно также сделать заключение, что при увеличении концентрации хлористого аммония от $1/100$ до $1/50$ н происходит дальнейшее понижение растворимости; хоть оно и незначительно, но наблюдается всегда. А в общем нужно сказать, что в малых концентрациях (до $1/50$ н), хлористый аммоний имеет слабое влияние на растворимость фосфорнокислого магния-аммония. При дальнейшем увеличении концентрации, растворимость непрерывно возрастает и особенно велика в однонормальном растворе $AmCl$, увеличиваясь здесь чуть ли не в три раза.

Такое на первый взгляд странное влияние хлористого аммония на растворимость нужно объяснить, очевидно, следующим образом. Как известно, хлористый аммоний в водном растворе вследствие гидролиза имеет кислую реакцию. Это особенно показательно обнаруживается в следующей реакции: если к раствору иодистого калия прибавить в качестве окислителя перборат, то хлористый аммоний в этом случае может играть роль кислоты. Наблюдается моментальное посинение крахмала, чего, конечно, не будет в отсутствии хлористого аммония. И. Кольтгоф определяет $pH = 4,625$ для $1,0$ н раствора $AmCl$ или $[H^+] = 2,37 \cdot 10^{-5}$.

С другой стороны, как видно из предыдущих расчетов, фосфорнокислый магний-аммоний вследствие гидролиза имеет щелочную реакцию. Процесс растворения $MgAmPO_4$ в воде можно характеризовать такими двумя уравнениями:



где первое уравнение показывает процесс обыкновенного растворения осадка, второе показывает побочный процесс — гидролиз. Концентрация ионов гидроксила $[OH^-] = 9,5 \cdot 10^{-5}$ или в круглых числах приблизительно 10^{-4} , отсюда $pH = 10$ или $[H^+] = 10^{-10}$.

Действительно фенол-фталеин фосфатом магния-аммония окрашивается в красный цвет.

Не входя в подробности вопроса, так как это не составляет непосредственно нашей темы, выскажем такое общее допу-

шение. Влияние хлористого аммония на растворимость исследуемой соли двоякое: как сильный электролит с одноименным ионом он, конечно, уменьшает растворимость, а как неясная кислота увеличивает растворимость. Это положение относится, как к ионному расщеплению соли, так и гидролитическому.

В очень малых концентрациях хлористого аммония эти два противоположных влияния друг друга в общем покрывают, и действие хлористого аммония на растворимость $MgAmPO_4$ незначительно. Наименьшая растворимость, очевидно, будет в тот момент, когда хлористый аммоний будет нейтрализован находящимся в растворе фосфатом магния-аммония, а с другой стороны дальнейшее растворение осадка невозможно вследствие установившегося определенного равновесия.

При большой концентрации хлористого аммония, он непосредственно действует своим Н-ионами на $MgAmPO_4$; как сильная кислота на соль слабой кислоты и значительно его растворяет.

Что касается аммиака, то он как в больших, так и в малых концентрациях сильно уменьшает растворимость, сводя ее практически к нулю. Это и понятно с точки зрения приведенных уравнений, применив к ним закон действующих масс.

РАСТВОРИМОСТЬ В АММИАКЕ

№	Препар.	Растворитель	$Mg_2P_2O_7$ в 1 л	$MgAmPO_4$ в 1 л	Молей в 1 л
1	II	$\frac{1}{100}$ АмОН (конц. АмОН около 1 см^3 на 1 л)	0,0087	0,0107	$0,78 \cdot 10^{-4}$
2	"	$\frac{1}{10}$ АмОН (конц. АмОН 7 см^3 на 1 л)	0,0070	0,0086	0,83 "
3	"	$\frac{n}{1}$ АмОН (конц. АмОН $\frac{1}{10}$ общего объема)	0,0060	0,0074	0,54 "
4	"	5 н. АмОН (конц. АмОН $\frac{1}{3}$ общего объема)	0,0073	0,0090	0,65 "
5	"	5 н. АмОН + $\frac{n}{1}$ АмСl (конц. АмОН $\frac{1}{3}$ объема АмСl 53,5 г на 1 л)	0,0201	0,0248	1,81 "

Как видно, смесь АмСl + АмОН тоже сильно понижает растворимость, однако нужно заметить, что присутствие большого количества хлористого аммония не желательно, потому что, как показывает опыт 5, влияние его, как фактора повышающего растворимость, как будто не парализуется присутствием большого количества аммиака, если концентрация АмСl уж очень большая.

6. Практические выводы

Какие практические выводы можно сделать для улучшения определения фосфатов в виде фосфорнокислого магния-аммония.

Теперь определение фосфат-иона производится обыкновенно в основном по методу Смица¹ Навеску фосфата растворяют в воде, прибавляют большой избыток подкисленной магниезной смеси ($55 \text{ г } AmCl + 105 \text{ г } MgCl_2$ на л) концентрированного раствора хлористого аммония и нагревают до кипения. Потом приливают $2\frac{1}{2}\%$ аммиака до появления первых кристаллов, а дальше осаждение регулируют так, чтобы в минуту приливалось приблизительно по четыре капли аммиака. Раствор все время энергично помешивают. После того, как образуется осадок, прибавляют еще концентрированного аммиака $\frac{1}{5}$, а иногда $\frac{1}{8}$ общего объема раствора.

Что привело Смица к такому способу определения? Еще Нейбауер² показал, что в присутствии избытка солей магния только тогда образуется чистый фосфорнокислый магний-аммоний, если во время его образования в растворе имеется как раз столько аммиака, сколько его необходимо для образования осадка. Всякий избыток аммиака явится причиной того, что осадок будет содержать слишком много магния. Дальше Нейбауер говорит, что если к раствору фосфата, имеющего избыток магния, с такой осторожностью и так медленно прибавлять аммиачный раствор, что будет достаточно времени для выделения осадка в нейтральном растворе, то он будет иметь правильный состав.

Таким образом можно было полагать, что прибавление аммиака к нейтральному раствору фосфата, имеющего избыток магния, можно так урегулировать, что осадок будет образовываться желанного состава Нейбауер пробовал таким образом производить осаждение. Иногда ему удавалось получить хорошие результаты но в большинстве случаев они были слишком высокие, приблизительно на $1,5 \text{ мг}$

Пробовали также Гиббс, Смиц³ прибавлять аммиак к нагретой смеси фосфата с избытком магния, чтобы таким образом уменьшить сопряженное осаждение гидрата окиси магния, так как при высокой температуре $MgAmPO_4$ выпадает очень медленно, по мере охлаждения раствора. При чем Гиббс сначала немного охлаждал, подогретый до кипения раствор и потом уже прибавлял аммиак, а Смиц приливал его сразу к нагретому до кипения раствору. Хотя по этому последнему способу и можно получить хорошие результаты, но он требует слишком большой предосторожности и практически непригоден. Наконец Смиц производит определение в кислой среде. Он

¹ Smitz, Zts. anal. Ch. 45, 512.

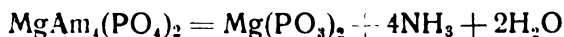
² Neubauer, Zts. anorg. Ch. 2, 45; 4, 251.

³ Zts. anal. Ch. 45.

получал хорошие результаты, однако употребление концентрированного аммиака и хлористого аммония вызывает много возражений. Конечно, здесь и речи не может быть о каком-нибудь расчёте отдельных моментов анализа.

Наши опыты непосредственного определения растворимости $MgAmPO_4$ в присутствии хлористого аммония показывают, что такой избыток его не только не требуется, а наоборот даже вреден.

К тому же выводу можно прийти на основании работы Бубе. Еще Нейбауер, работая по совсем другому методу, доказал, что избыток хлористого аммония вредит осаждению $MgAmPO_4$. Непосредственными опытами он показал, что чем больше присутствует в растворе солей аммония, тем больше теряется при прокаливании фосфорной кислоты, которая улетучивается в виде P_2O_5 . Это явление автором объясняется таким образом. В присутствии большого количества хлористого аммония не весь фосфат осаждается, в виде $MgAmPO_4$, а часть его выпадает в виде $MgAm_2(PO_4)_2$. Это соединение распадается при нагревании на магний метафосфат, аммиак и воду.



а метафосфат постепенно переходит при прокаливании в пирофосфат и теряет при этом часть фосфорной кислоты:



Чем более концентрированный раствор хлористого аммония, тем большая часть фосфорной кислоты выпадает в виде $MgAm_2(PO_4)_2$.

Свои опыты Нейбауер построил так, что он непосредственно мог взвешивать летучую часть фосфорной кислоты. По его данным, из общего количества 0,2002 г P_2O_5 в данном препарате, при прокаливании летучая часть P_2O_5 составляла:

0,0006 г,	если в 100 см ³ раствора было	0,3 г AmCl
0,0016 "	" " " " "	" 2,5 " "
0,0044 "	" " " " "	" 5,0 " "

и, наконец, на количество фосфата соответствующее 0,70 г $Mg_2P_2O_7$, если осаждение производилось в 200 см³ приблизительно насыщенного раствора AmCl, летучая часть P_2O_5 составляла 0,0166 г.

Правда, автор указывает, что при большом избытке хлористого магния, хлористый аммоний не имеет такого влияния на состав фосфорнокислого магния-аммония. Здесь нужно заметить, что при определении магния это последнее указание дела не меняет.

Тоже самое можно сказать и относительно аммиака. Для уменьшения растворимости его достаточно самое незначительное количество, а кроме того в присутствии большого количе-

ства аммиака мы всегда должны считаться с возможным выпадением гидрата магния, какие бы предосторожности мы не соблюдали. Более того есть указания, что аммиак способствует выпадению фосфорнокислого магния-аммония в виде тримагниевого фосфата. Нейбауер¹ говорит: „При осаждении больших количеств присутствием аммонийных солей ни в коем случае не устраняется то обстоятельство, что осадок содержит слишком много окиси магния. Это явление свидетельствует о том, что основное магнезиальное соединение образуется не вследствие механического увлечения быстро образующимся осадком, но что при избытке аммиака и магния некоторая часть фосфорной кислоты выпадает в виде тримагниевого фосфата“.

Другой, цитируемый нами автор К. Бубе исследуя состав фосфорнокислого магния-аммония, после предварительной его обработки раствором аммиака, приходит к выводу, что аммиак разлагает $MgAmPO_4$ с образованием тримагниевого фосфата.

Итак, при осаждении фосфата магния-аммония пужно избегать избытка, как хлористого аммония, так и аммиака. Ошибки анализа обычно и происходят вследствие употребления концентрированных растворов хлористого аммония и аммиака.

7. Примерное определение фосфат-иона и магния

Постараемся применить наши выводы к конкретным задачам определения фосфат-иона и магния. В качестве первого примера возьмем определение фосфат-иона.

В основу расчетов возьмем общие методические положения весового анализа определенных соединений². Согласно этим положениям в случае кристаллических осадков, величина навески анализируемого вещества соответствует 100 $см^3$ дециноormalного раствора, осадителя берут полуторное количество относительно рассчитанного. Навеску растворяют в 100 $см^3$, осадителя в 50 $см^3$ воды.

В данном случае в реакции принимает участие несколько компонентов, соответственно этому общее методическое положение применяется таким образом:

$$\text{Навеска } Am_2HPO_4 = \frac{M}{200} = \frac{132,11}{200} = 0,66 \text{ г}$$

$$\text{Осадитель } MgSO_4 \cdot 7H_2O = \frac{M}{200} \cdot 1,5 = \frac{246,49 \cdot 1,5}{200} = 1,85 \text{ г HCl}$$

(для подкисления) 0,5 $см^3$ конц. — 10 капель.

Что касается аммиака, то он требуется в количестве, необходимом для нейтрализации соляной кислоты, а также для нейтра-

¹ Locco citato.

² Н. А. Тананаев „Весовой анализ“ 53—54 (1931).

лизации водородного иона кислого фосфата. Так как $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты отвечают $0,5 \times 1,19 = 0,593 \text{ г}$ раствора $\rightarrow (37,23 \cdot 0,593) : 100 \rightarrow 0,222 \text{ г HCl}$ газообразного, то для нейтрализации $0,222 \text{ г HCl}$ потребуется $(0,222 \cdot 17) : 36,5 = 0,103 \text{ г}$ газообразного $\text{NH}_3 \rightarrow (0,103 \cdot 100) : 25 = 0,41 \text{ г}$ раствора $\text{NH}_3 \rightarrow 0,41 : 0,91 = 0,45 \text{ см}^3$ конц. аммиака.

Для нейтрализации водородного иона кислого фосфата аммиака потребуется $\frac{17}{200} \rightarrow 0,085 \text{ г}$ газообразного $\text{NH}_3 \rightarrow (0,085 \cdot 100) : 25 = 0,34 \text{ г}$ раствора $\text{NH}_3 \rightarrow 0,34 : 0,91 \rightarrow 0,37 \text{ см}^3$.

Всего аммиачного раствора потребуется $0,45 + 0,37 = 0,82 \text{ см}^3$, а полуторное количество дает нам окончательный объем аммиака $0,82 \times 1,5 = 1,23 \text{ см}^3$. В круглых числах можно взять $1,5 \text{ см}^3$ и растворить в 50 см^3 воды.

Хлористого аммония берем количество эквивалентное магниевой соли, помножив его на 1,5, т. е. $2\text{AmCl} \cdot 1,5 = \frac{253,5 \cdot 1,5}{200} = 0,8 \text{ г}$. В круглых числах берем один г.

Достаточно ли это количество аммиака и хлористого аммония? Ведь они, кроме своего непосредственного назначения, должны еще в достаточной степени уменьшать растворимость осадка.

По нашим данным концентрация хлористого аммония является оптимальной в пределах $\frac{1}{100} - \frac{1}{50} \text{ н}$. На 150 см^3 общего объема полученного в конце осаждения, для $\frac{1}{100} \text{ н AmCl}$ нужно $\frac{53,5 \cdot 150}{1000 \cdot 100} = 0,08 \text{ г}$. У нас в растворе имеется, кроме прибавленного $0,8 \text{ г AmCl}$, еще от нейтрализации $0,5 \text{ см}^3 \text{ HCl} - 0,325 \text{ г AmCl}$, а всего $1,125 \text{ г}$ или даже больше, так как практически всегда округляем рассчитанную величину в сторону увеличения. По отношению к рассчитанному $\frac{1}{100} \text{ н}$ это будет в 14 раз больше ($1,125 : 0,08 \sim 14$).

Это соотношение говорит как раз в пользу применимости общего методического подожения относительно концентрации хлористого аммония, ибо первое возражение, которое нам могут сделать, принимая во внимание существующую до сих пор практику, что хлористого аммония слишком мало. По нашему расчету выходит как раз обратное, т. е. что его слишком много, но так и должно быть, так как имея дело с крайне малыми абсолютными количествами, избыток относительно рассчитанного должен быть значительным.

Аммиака мы берем всего $(0,103 + 0,085) \times 1,5 = 0,282 \text{ г}$ газообразного, откуда избыток составит $0,094 \text{ г}$. Из наших данных видно, что аммиак в самых малых концентрациях уменьшает растворимость практически до нуля. По отношению к $\frac{1}{100} \text{ н}$ раствору избыток аммиака больше по крайней мере в четыре раза

$$(0,094 : \frac{17 \cdot 150}{100 \cdot 1000} \sim 4).$$

Фактически соотношение всегда будет еще большее, так как в действительности рассчитанное количество $1,23 \text{ см}^3$ мы округляем до $1,5 \text{ см}^3$.

Эта концентрация хлористого аммония и аммиака также вполне достаточна с точки зрения L_{MgAmPO_4} . Практически нерастворимыми нужно считать осадки, для которых растворимость в l равна 10^{-4} молей. В нашем случае для понижения растворимости до 10^{-6} молей на l нужно прибавить электролита с одноименным ионом (Am), в количестве $(7,9 \cdot 10^{-4} : 10^{-6} \approx 10^{-8}; 1 \cdot 10^{-3} = 10^{-4}) = 10^{-4}$ молей на l . Мы же берем гораздо больше.

Этот расчет, конечно, имеет лишь приблизительное, ориентировочное значение. Во всяком случае можно сказать с уверенностью, что прибавляемых количеств и хлористого аммония и аммиака достаточно, тем более, что мы не учитываем еще влияния избытка ионов Mg^{++} при осаждении фосфорной кислоты и ионов PO_4^{---} при обратном осаждении.

Нужно помнить, что аммиак легко испаряется, особенно это нужно иметь в виду, если раствор оставляют долго стоять. Поэтому после осаждения можно прибавить еще скажем 1 см^3 концентрированного аммиака.

Теперь нас интересует другой вопрос. Не будет ли выпадать гидрат окиси магния при такой концентрации хлористого аммония и аммиака. Искомое количество хлористого аммония, необходимое для удержания в растворе ионов Mg^{++} , можно вычислить по В. Бетгеру¹ таким образом. Произведение растворимости гидроксиды магния: $[Mg^{++}] \cdot [OH']^2 = 3 \cdot 10^{-11}$. Концентрация ионов магния в нашем случае около $0,03 \text{ н}$, тогда концентрация ионов гидроксиды должна быть ниже значения $\frac{3 \cdot 10^{-11}}{3 \cdot 10^{-2}} = 10^{-4,5}$, чтобы произведение концентрации не достигало величины произведения растворимости. У нас избыток аммиака равняется $4 \cdot 10^{-2}$. Применяв закон действующих масс к диссоциации аммиака, получим:

$$10^{-4,5} \cdot (x + 10^{-4,5}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 4 \cdot 10^{-2},$$

где x — искомая концентрация ионов аммония, а $1,8 \cdot 10^{-5}$ константа диссоциации аммиака. Отсюда $x = 0,07$.

Это значит, что для удержания гидроксиды магния в растворе требуется концентрация иона аммония $0,07 \text{ н}$. У нас его имеется значительный избыток, $0,14 \text{ н}$. Таким образом выпадение гидрата окиси магния в этих условиях не должно происходить.

Определения фосфорной кислоты, произведенные согласно нашим положениям, дали следующие результаты:

¹ В. Бетгер „Основы качественного анализа“ 448 (1930).

№№	Навеска Am ₂ НРО ₇	z Mg ₂ P ₂ O ₇		Разница в %	Продолжит. осаждения	Продолжит. отстаиван.
		Найдено	Теорет.			
1	0,5662	0,5622	0,5616	-0,07	30 мин	2 ч.
2	0,6630	0,5590	0,5590	0,00	15 "	20 ч.
3	0,6644	0,5592	0,560	-0,07	15 "	1 1/2 ч.
4	0,6619	0,5570	0,558	-0,18	10 "	1 1/2 "
5	0,6532	0,5596	0,559	+0,09	30 "	1 1/2 "
6	0,6540	0,5600	0,560	0,00	10 "	1 "
7	0,6632	0,5586	0,559	+0,06	10 "	1 "
8	0,6630	0,5594	0,5590	+0,07	10 "	1 "
9	0,6656	0,5615	0,5615	0,00	10 "	1 "
10	0,6960	0,5868	0,5864	-0,06	10 "	1 "

Таким образом, наши общие выводы, сделанные из данных растворимости вполне подтверждаются. Округлив приведенные данные до третьей значащей цифры получаем абсолютную сходимость. Нужно думать, что такая точность не является случайной.

Мы уже упоминали, что правильной постепенной кристаллизации фосфорно-кислого магния-аммония мы придаем чрезвычайно большое значение. Производя много осадков, мы наблюдали, что хорошая кристаллическая форма осадка зависит в значительной степени от техники проведения процесса осаждения. Прибавление осадителя (аммиачный раствор) нужно так регулировать, чтобы осаждение происходило постепенно. Это легко удастся, применяя уже упомянутый прибор для осаждения кристаллических осадков. В рекомендуемых нами условиях концентрации осадок образуется всегда чисто кристаллический и выпадения хлопьев никогда не наблюдается, тогда как в условиях большей концентрации это бывает очень часто. В большинстве случаев осаждение у нас продолжается не более десяти минут. Как видно из наших опытов, совсем не обязательно оставлять осадок после осаждения отстаиваться на много часов, как это обычно предписывается. Достаточно охладить раствор, при помешивании, до комнатной температуры и можно фильтровать. На это требуется обычно час-полтора. Известно, что MgAmPO₄ чрезвычайно склонен давать пересыщенные растворы. Кроме того, помешиванию во время охлаждения Йоргенсен придает еще особое значение. По его данным помешивание способствует правильным результатам. Очевидно после того как осадок образуется, чему мы способствуем помешиванием, дальше уже не может сопряжено осаждаться гидрат окиси магния, который выпадает больше при осаждении без помешивания.

Прокаливание осадка заканчивалось за несколько минут. В общем хронометраж приблизительно такой: подготовка посуды и взятие навески — 30 минут, осаждение — 10 минут, отстаивание осадка — 1 час, фильтрование и промывание осадка — 30 — 40 минут, просушивание осадка — 30 мин., сжигание фильтра и прокалив. осадка — 20 — 30 мин., охлаждение и взвешивание — 20 мин. Таким образом можно дать результат через 3 — 4 часа.

Ход определения. Навеска фосфорнокислой соли, равная $M/200$ растворяется приблизительно в 50 см^3 воды; к полученному раствору прибавляют $0,5 \text{ см}^3$ концентрированной соляной кислоты. В маленьком стаканчике, приблизительно в 50 см^3 воды, растворяют $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ или $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в количестве $M/200 \cdot 1,5$ и $AmCl$ в количестве $2M/200 \cdot 1,5$. Полученный раствор соли магния и хлористого аммония прибавляют к раствору фосфата, при чем осадок не образуется. Нагревают раствор до $40 — 45^\circ$. Аммиак в количестве одного см^3 растворяют приблизительно в 50 см^3 воды в сосуде для осаждения кристаллических осадков. Воду для аммиачного раствора также предварительно подогревают до $40 — 45^\circ$.

Вначале прибавляют разбавленный раствор аммиака быстро чередующимися каплями, пока не будет появляться осадок, медленно растворяющийся. Теперь осаждение замедляют. Когда будет, заметно, что появившаяся муть не растворяется при помешивании, стараются вызвать появление осадка энергичным помешиванием после падения каждой капли осадителя. Когда осаждение, на глаз, окончено, остающуюся часть аммиака можно прибавлять быстро. В заключение для большей уверенности можно прибавить еще один см^3 конц. аммиака.

Потом оставляют раствор отстояться на час — полтора, при этом его нужно периодически помешивать, особенно в начале охлаждения. Для ускорения анализа можно применить искусственное охлаждение, поместив стакан с осадком в холодную ванночку. При этом раствор также помешивают.

Относительно дальнейших операций сделаем лишь следующие замечания. Осадок промывают аммиачным раствором, содержащим приблизительно один см^3 концентрированного аммиака на 100 см^3 воды.

Нужно иметь в виду, что перенесение осадка со стаканчика на фильтр представляет значительные затруднения, так как он сильно пристает к стенкам посуды. Стаканчик для осаждения, а также стеклянная палочка должны быть особенно чисты, для этого перед работой их обрабатывают серной кислотой. При помешивании палочкой нельзя касаться стенок стакана. Тем более нельзя подогревать стакан во время осаждения. Переносят осадок на фильтр сильной струей промывной жидкости из промывалки, приложив палочку к краям стакана. При помощи этой последней стирают со стекла приставший осадок и смывают его окончательно на фильтр.

Осадок сжигается, конечно, отдельно от фильтра, при чем основную массу осадка прокаливают раньше, чем присоединить туда золу фильтра; если осадок предварительно не прокалить, а сразу поместить на него золу фильтра, прокаливание производится очень долго так как кусочки угля от фильтра обволакиваются основной массой осадка и озоление задерживается. Прокаливание начинают осторожно на очень слабом огне, а затем на сильном пламени. Прокаленный осадок должен быть совершенно белым. При соблюдении указанных условий это достигается легко и быстро и прибегать к азотной кислоте не приходится. В наших условиях работы вообще не наблюдается того неприятного явления, что осадок в процессе прокаливания вдруг чернеет.

Наконец, мы произвели тем же способом — определения магния. При чем условия были усложнены, а именно: магний мы определяли из искусственной смеси, соответствующей приблизительно составу стекла после выделения SiO_2 . Наша смесь была приблизительно такова:

Fe_2O_3 + Al_2O_3	20%	взято	AlCl_3 (+ Fe)	2,5 г
CaO	27%	"	Ca(OH) ₂	4 г
MgO	3%	"	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1,9654 г (точно)
K_2O + Na_2O	50%	"	KCl 7 г NaCl 5 г	

Указанная смесь растворилась в 15 см³ концентрир. HCl в мерной колбе на 500 см³ и раствор доводился до черты. Для одного определения брали раствора 25 см³. Отделив обычным способом Al + Fe, потом кальций, в фильтрате осаждали магний избытком фосфата, поступая в общем так, как и раньше при определении фосфата. Таким образом осаждение магния было приведено к условиям обычного анализа силикатов (стекло).

Навеска $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в г в 25 см ³ нашего раствора.	Mg ₂ P ₂ O ₇ в г		Разница	Продолж. отстаивания осадка
	Найдено	Теорет.		
0,0983	0,0488	0,0489	0,20%	1 час.
0,0983	0,0486	"	0,60%	" "

Здесь нужно отметить чрезвычайно малые абсолютные количества вещества, так что даже обычно допустимая ошибка взвешивания вызывает значительную относительную процентную ошибку. Если отнести разницу ко всей навеске взятого для анализа вещества (1 г), полученная таким образом абсолютная процентная ошибка будет исчезающе малая. Кроме того, в данном случае мы ввели целый ряд новых факторов, сильно влияющих на результат. Полученные результаты лучше всяких ожиданий.

Выводы

1. Растворимость фосфорнокислого магнезия-аммония в воде довольно большая — 0,0987 г или $7,18 \cdot 10^{-4}$ г-мол. $MgAmPO_4$ в л.

2. Несмотря на значительные затруднения, на основании растворимости, можно вычислить произведение растворимости, оно равняется $7,88 \cdot 10^{-14}$

3. Хлористый аммоний в слабых концентрациях немного понижает растворимость, а в больших наоборот сильно повышает ее, например, в однонормальном растворе чуть ли не в три раза. В данном случае хлористый аммоний, имея заметно кислую реакцию, вследствие гидролиза, действует как кислота.

4. Аммиак, как в слабых, так и больших концентрациях сильно понижает растворимость, сводя ее практически к 0. Так же понижается растворимость, смесью хлористого аммония и аммиака.

5. Употреблявшиеся до сих пор количества хлористого аммония и аммиака при получении осадка $MgAmPO_4$, не только излишни, а и вредны, достаточно брать полуторные их количества против рассчитанного. При соблюдении определенных технических условий это положение находит полное подтверждение, как при определении фосфат-иона, так и магнезия.

Надійшло до редакції
31/VII 1932 р.

КОЛЬОРОВА РЕАКЦІЯ НА SO_2

З. Рудницький

Пропонована реакція угрунтована на виявленій від мене властивості багатьох рослинних чинбових речовин забарвлюватися в розчині інтенсивним ясным кольором, коли діяти на них прохроматом або хроматом натрію або калію або фер'іціанідом з домішкою аніону сульфітової кислоти. До таких чинбових речовин залічують: екстракти дерева із родини дуба—дуба, каштана та вальонеї,—таніди міробаланів, дивідиви, альгаробілі, верби, сумаху, мімози; танін та інші. Особливості забарвлення бувають різні—як до відміни чинбового матеріялу або його індивідуальної природи. Зазначену властивість взято за основу розробленої від мене методи якісної аналізи танідів¹. Як видно, певні чинбові речовини та відзначені оксидувальні сполуки можуть правити за реактиви для якісного визначення SO_2 через забарвлення.

Реакцію дуже легко роблять так. До пайки досліджуваного розчину додають якусь пайку більш-менш розведеного розчину чинбової речовини, додають потім 1—2 краплі концентрованого розчину оксидувальної соли і ретельно збовтують. Яскраве забарвлення—це ознака, що є SO_2 . Коли SO_2 є сліди, то найкраще розчин чинбової речовини додавати мінімальною пайкою, щоб досліджуваний розчин тільки злегка забарвився природним кольором танідів. У цьому випадку кольоровий ефект виявляється виразніше.

Розчин забарвлюється тільки в певних границях Рн: від злегка кислого (близького до нейтрального) до лужного стану. Збільшена концентрація водневих йонів негативно позначається у випадку з фер'іціанідом дужче, ніж у випадку з хроматом. Рн досліджуваного розчину можна регулювати через розведення або нейтралізацію.

Про особливості, що їх треба мати на увазі, вживаючи фер'іціаніду, треба відзначити ось що. Забарвлення від нього виявляється цілком тільки з домішкою лужної сульфітової сполуки. А з домішкою гідросульфіту він дає ясне виразне забарвлення тільки тоді, коли концентрація танідів невелика. Проте, коли танідним розчином достатньої концентрації, де є гідросульфит

¹ Роботу (реферат) видруковано в бюлетені Українського науково-дослідчого інституту за 1931 рік у № 1.

та фер'іціанід, змочити смужку фільтрувального паперу і продержати на повітрі, то на папірці з'являється відмітне для даної чинбової речовини глибоке забарвлення.

Друга особливість ось яка. Таніди дуба, каштана та вальонеї забарвлюються від калій-фер'іціаніду також у суміші з вільним амоніяком (*Бенеттова* реакція на таніди). Через те в тих випадках, коли в досліджуваному розчині є вільний амоніак, його зв'язують якоюнебудь кислотою, або використовують за реактив хромат.

Реакцію можна взагалі робити на смужці білого фільтрувального паперу за принципом крапельної методи.

За найпридатніші чинбові речовини на відкриття SO₂ можна вважати таніди дуба та вальонеї: вони дають червонофіялкове забарвлення, що гостро вирізняється через глибину та ясність.

Вигода даної реакції та, що нею легко й швидко можна виявляти SO₂, коли разом з ним є домішки сульфатів, тіосульфатів та сульфідів. Поряд з тим вона може придатися в галузі екстрактового виробництва. Важлива операція в цьому виробництві є оброблення чинбового екстракту гідросульфітом ради того, щоб збільшити його розчинність. У процесі сульфитування доданий до екстракту гідросульфіт ступново зв'язується з органічними молекулами танідів, а в зв'язаному стані він уже не виявляє кольорової реакції. Ця реакція, отже, може важити, як метода вивчати та контролювати процес сульфитування чинбових екстрактів.

Надійшло до редакції
21/IX 1931 р.

НОВА МЕТОДА ВИЗНАЧАТИ ДИНАМІЧНУ АКТИВНІСТЬ АДСОРБЕНТУ

С. Уразовський, Н. Сенюта

(З Харківського вугле-хімічного інституту „Коксу“)

Ця робота з'явилася під час вишукування засобів та способів уловлювати пару бензолу із газу коксових печей.

Приспосовуючись до обставин нашої коксохімічної промисловості — і до складу бензолевогазової суміші і до концентрації в ній бензолу, — зроблено цілу низку дослідів адсорбції бензолевої пари на деревному активованому вугіллі. Адсорбційну властивість вугілля досліджувано в повітряній суміші з різною пайкою бензолу і статичною і динамічною метою. Обома методами можна було визначити вбирну ємність (статичну активність) вугілля з різними концентраціями бензолу і таким способом збудувати ізотерму адсорбції.

Визначити ізотерму адсорбції у багатьох випадках буває досить, щоб мати уявлення про активність даного вбирника до тієї або іншої речовини. Проте, щоб цілком означити адсорбційний процес, у тих випадках, коли вбирання діється із рушного потоку газової суміші, треба знати динамічну активність убирника. В даному випадку, коли порушується питання про дослідження вбирної властивості активованого вугілля до бензолевої пари, що її воно вбирає із рушного потоку коксового газу, найбільше важить динамічна активність вугілля.

Розуміння динамічної активності адсорбенту вперше дали Н. Шілов, Л. Лепінь та С. Вознесенський року 1917 (у лабораторії південно-західного фронту)¹. Воно означає час захисної дії даного шару вбирника, цебто той протяг часу, що минає від моменту, як повітряно-газова суміш діткнеться шару адсорбенту, до моменту з'явлення за шаром мінімальної концентрації газу, що її можна зареєструвати аналітично. Визначити величину динамічної активності, надзвичайно багато важить, коли цінують убирники для протигазового захисту. Не менше важить воно ще і в досліді процесів убирання летких речовин на твердих убирниках, як це буває в промисловості.

Справді, щоб визначити довгість роботи (цебто затримного діяння) різних завтовшки адсорбційних шарів того або іншого

¹) Оголошено Ж. Р. Ф. Х. О. 16 1107 (1929)

вбирника, треба знати динамічну активність убирника, цебто вартість убирника у вловлюванні тієї або іншої леткої пари визначає його фільтрувальна властивість.

Щоб визначити динамічну активність дерев'яного активованого вугілля до повітрянобензольової суміші, упоряджено низку спроб — результати їх і являють собою основний зміст цієї роботи.

Визначити динамічну активність адсорбентів, як довели Н. Шілов, Л. Лепін'я та С. Вознесенський¹, нема нічого важкого: для цього рееструють мінімальну концентрацію — перескік,— що з'являється через окремих протяг часу за досліджуванним шаром. На спробу звичайно перепускають із певною швидкістю повітряногазову суміш певної концентрації через шар убирника із сталим перекроєм і, користаючи з певного індикатору, вміщеного зараз за вбирником, спостерігають час перескоку перших пайок газу, що їх виявляє індикатор.

Зрозуміла річ, точність такого вимірювання залежить від чутливості індикатору. Отже, що менш точна реакція, що на ній ґрунтоване визначення перескоку, то менш певне це визначення. Якщо визначають динамічну активність адсорбенту до речовин із великою реакційною здатністю, коли найменші концентрації їх можна виявити через чутливі реактиви,— ця метода є цілком достатня. А в тих випадках, коли вбирає речовина надто інертна, і моменту перескоку через брак доволі чутливого індикатору не можна визначити, ужиток зазначеної методи не дає бажаних результатів.

У визначенні динамічної активності вугілля, що вбирає пару бензолу, постають непереможні труднощі — їх не можна уникнути, коли вживати зазначеної методи, що з нею, як відомо, треба мати доволі чутливий індикатор. Вживані реактиви на бензол далеко не пасують до тих вимог, що їх ставлять до індикаторних метод, і через те їх не можна вживати для зазначеної справи.

З'являлася потреба розробити якусь іншу, неіндикаторну методу, що до того ж має бути проста і незв'язана з дорогою апаратурою. Це спричинилося до викладених далі розвідок, що дали нову методу визначати динамічну активність убирника.

В основу розробленої методи покладено спостереження над ступенем насиченості різних частин шару протягом часу.

Для цього досліджуваний шар поділяли на чотири рівні частини, розміщені послідовно одна за одною, і визначали через вагіння адсорбовані пайки в кожній частині шару за певні протяги часу. Через ці вимірювання можна було стежити, як пересувається фронт газу з певною концентрацією вдовж убирного шару. Отже, з'являлася змога визначити час, коли фронт рівних концентрацій, перейшовши весь шар убирника, мав з'явитися за шаром.

¹ Loc. cit.

Те, що вдовж осі фільтрувального шару має бути рушній фронт газу рівних концентрацій, виходить із самої природи процесу вбирання повітряногазової суміші з її потоку; це довели Н. Шілов, Л. Лепінь та С. Вознесенський¹. За їхніми висновками, коли вбирається газ із повітряної течії, то відмітна особливість цього вбирання є стала дільниця у спаді концентрації газу в шарі („дільниця градієнту“) — вона рівномірно пересувається вдовж шару, коли він насичується.

Спад концентрацій газу в шарі вбирника від C^0 до C (C^0 — початкова концентрація газу в суміші, а C — мінімальна концентрація перескоку) стається через адсорбцію газу на путі переходу газової суміші. Що тривалість контакту газу з адсорбентом через однакою швидкість його у всіх частинах даного шару однакова, то, виходить, і обставини адсорбції, хоч які будуть вартості концентрації від C^0 до C , — однакові. Інакше сказати, коли всі інші обставини однакові, до різних дільниць шару надходять на адсорбцію різні концентрації газу. Зокрема в перших дільницях шару діється адсорбція з найсильніших концентрацій, а в останніх — з найменших. Отже, перші дільниці шару спрацьовуються майже вмить, тимчасом як останні насичуються дуже повільно.

Коли перші дільниці адсорбенту спрацьовуватимуться, то вся дільниця спаду концентрації ($C^0 \rightarrow C$) пересуватиметься вдовж шару. А пересування дільниці градієнту ($C^0 \rightarrow C$) можна спостерігати, як пересування „голови“ його, цебто фронту газу з однаковою мінімальною концентрацією C . Отже, час перескоку визначає швидкість пересування газового фронту з концентрацією C , і його можна легко визначити, як лінійну функцію від довжини шару. Форму цієї функції визначили Н. Шілов, Л. Лепінь та С. Вознесенський у такому виразі

$$\theta = \beta L - \tau$$

де θ — час захисного діяння, β — коефіцієнт захисного діяння, L — довжина шару і τ — втрата часу захисного діяння, що її спричинює збільшена швидкість адсорбції (отже й руху газового фронту) на початковій дільниці шару.

Обставини пересування газового фронту на початковій стадії вбирання різняться від обставин усього дальшого процесу, бо на перший момент початкові дільниці шару ще не дійшли рівноваги з концентрацією газу в газовій суміші C^0 і, замість плавкого градієнту концентрації, матимемо скіп, що весь час вирівнюватиметься, коли насичуватиметься перший елементарний шар, і дійде безкрайно малої величини на момент насичення цього елементарного шару. Цей момент припадає на скінчення процесу утворення градієнтової дільниці $C^0 \rightarrow C$ і є початок

¹ Loc. cit.

другої стадії, що відзначається, як уже казано, рівномірним пересуванням дільниці градієнту.

Отже, коли за вбирника править шар більший своєю довжиною, ніж дільниця градієнту (практично це завжди так і буває), то фронт мінімальних концентрацій *C* рівномірно переміщається вдовж фільтрувального шару. На підставі цього можна, вживаючи методи важіння, виснувати про стан градієнтової дільниці на певний момент часу, отже й про стан голови градієнту, цебто газового фронту мінімальної концентрації, що її з'явлення за фільтром і означає собою момент перескоку.

Адсорбцію бензолевої пари з повітрянобензолевої суміші визначали, користаючи з устави, вживаної звичайно на визначення динамічної активності твердих убирників.

Повітряна течія, що її нагнітали водострумінним смоком, проходила через сушильну систему і через трояк поділялася на два струміні. Один струмінь спрямовували на карбюрування бензолу, а другий призначали на розведення його пари. Швидкість течії регулювали грантами і виміряли реометрами. Бензоліповітряна суміш, прейшовши через сумішник та змійку, надходила до адсорбційних трубок з активованим вугіллям. Змійку та трубки з адсорбентом уміщали в термосгаті, де держали сталу температуру з точністю до 0,5°. На спробу брали чистий бензол і звичайне газове вугілля (березове) з зернами завбільшки від 3 до 6 мм. Перед спробою вугілля сушили повітрям з температурою спроби, а для цього через досліджуваний шар вугілля перепускали протягом півгодини повітря, що пройшло через осушну систему устави, — цього було цілком досить, щоб за обставин спроби досягти сталого ступеня сухости вугілля.

Зроблено низку спроб на дві концентрації в температурі 30° С. Шар вугілля на 10 см завтовшки поділяли на чотири рівні частини по 2,5 см. Важили що 10 хвилин.

Далі наведено результати однієї із спроб, зробленої у 30° С з концентрацією бензолу в повітрі 0,30 г на л.

Таблиця 1

№ важення	Доважка в трубках що 10 хвилини			
	1-а трубка	2-а трубка	3-я трубка	4-а трубка
1	0,56	0,03	0,00	—
2	0,23	0,25	0,00	—
3	0,04	0,28	0,03	0,00
4	0,00	0,20	0,25	0,00
5	—	0,04	0,32	0,03
6	—	0,03	0,16	0,23
7	—	0,00	0,05	0,30
8	—	—	0,02	0,22
9	—	—	0,00	0,04
10	—	—	—	0,01
Загальна доважка в трубках	0,83	0,83	0,83	0,83

Результати важення, як видно з таблиці 1, дають змогу стежити за станом насиченості кожної трубки на певний час від початку процесу.

Щоб ясніше уявити „рух“ насиченості через трубки в часі, результати спроб назначали на графіку. У всіх випадках (у повторних спробах з різними концентраціями) добуто криві на зразок поданих на рис. 1.

На рис. 1 зображено співзміність адсорбованої пайки бензолу з часом для кожної трубки одночасно. Криві збудовано за даними спроби, що зведені в таблиці 1. На осі абсцис від-

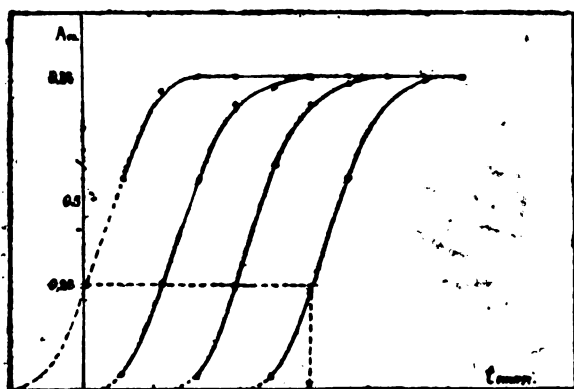


Рис. 1.

кладено час на хвилини, на осі ординат — адсорбовані пайки бензолу на г.

Як видно з рисунку 1, виявляється правильна закономірність у перебізі адсорбції в часі на кожній окремій трубці, коли вони працюють одночасно.

Посутня особливості роботи такої адсорбувальної системи із кількох по-

слідовно ввімкнених трубок є та, що початок роботи всякої дальшої трубки припадає на цілком певний ступінь насиченості попередньої трубки. Приміром, як видно з рис. 1, кожна трубка починає працювати під той момент, коли попередня трубка вбере 0,28 г. Перша трубка через збільшену швидкість процесу, за відзначеними попереду міркуваннями Н. Шілова, Л. Лепіня та С. Вознесенського, дає пришивдшений пересік. Через це друга трубка майже відразу починає роботу. За 20 хвилин, коли друга трубка вбере 0,28 г, починає роботу третя трубка і т. д. Як видно, через 60 хвилин, коли четверта трубка вбере 0,28 г, має почати роботу п'ята трубка. Але що в наведених спробах п'ятої трубки не було, то та мінімальна концентрація, що її почала б убирати п'ята трубка, почне проходити в повітря, цебто настане час перескоку. Отже під час роботи чотирьох трубок з товщиною шара 2,5 см у кожній, цебто під час роботи шару на 10 см за даних обставин спроби пересік має настати через 60 хвилин. Як видно, за тих самих обставин шар на 7,5 см завтовшки дасть пересік через 40 хвилин і т. д.

Отже, є змога визначити залежність часу перескоку від товщини вбирального шару, цебто динамічну активність адсорбенту.

На рис. 2 зображено таку залежність для адсорбції бензолевої пари на вугіллі в описаній спробі.

Що час захисного діяння є лінійна функція довжини шару, L ,—це довели Н. Шілов, Л. Лепінь та С. Вознесенський¹—вони й дали наведене попереду рівняння.

Зіставивши це рівняння з співзміністю, зображеною на рис. 2, бачимо, що коефіцієнт захисного діяння θ визначає тангенс кута нахилу експериментальної кривої до осі абсцис, цебто $\theta = \operatorname{tg}\varphi$. А величину втрати часу захисного діяння τ можна позначити, як від'ємний відтинок на часовій осі, що його визначає точка перетину її з продовженням експериментальної кривої.

Отже:

$$\theta = \operatorname{tg}\varphi L - \tau$$

Із наведених по переду міркувань та зіставлення добуто співзміності, зображеної на рис. 1, з рівняннями. Шілова, Л. Лепіня та С. Вознесенського виходить, що динамічну активність адсорбенту, коли нема чутливого індикатору, можна цілком визначити зазначеною попереду методою.

Розроблену методу визначати динамічну активність твердого вбирника перевірено на низці спроб із адсорбцією хлору на вугіллі, вживаючи разом індикатора за методом М. Дубініна, Л. Соловйова та Г. Шіліна². У всіх випадках добуто практично збіжні результати. Цікаво, що покази індикатору про час перескоку у всіх спробах давали на 1—2% більшу цифру проти показів вагової методи. Приміром, під час адсорбції хлороповітряної суміші з умістом хлору 0,3110 г на л у температурі 27° С шар дослідженого вугілля на 10 см дав перескік, що його зареєстрував йодокрохмалевий індикатор через 31 хвилину 40 секунд, тимчасом як ваговою методою визначено перескік уже через 31 хвилину. Подібні розбіжності, виявлені у всіх випадках, можна пояснити недостатньою чутливістю індикатору.

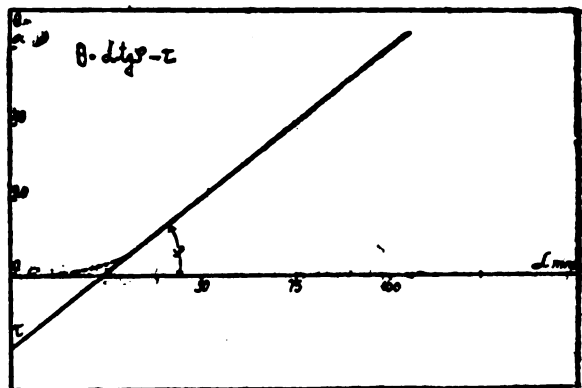


Рис. 2.

¹ Лос... et al.

Резюме

1. Вироблено нову методу визначати динамічну активність твердих адсорбентів.

2. Цією методою можна робити визначення в тих випадках, коли на визначення перескоку не можна знайти доволі чутливого індикатору — отже, можна через те обминути ті труднощі, що постають у зазначених випадках.

3. Наведену методу розроблено у спробах над адсорбцією бензолевої пари з повітряної суміші і перевірено, одночасно вживаючи індикаторної методи, на спробах адсорбції хлору з повітряної суміші.

На останку вважаємо за обов'язок висловити подяку проф. Г. М. Дружиніну за увагу, що він виявив під час здійснення цієї роботи.

Надійшло до редакції
27/IX 1932 р.

НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АДСОРБЕНТА.

С. Уразовский и Н. Сенюта

(Харьковский Углекимический Институт „Кокс'а“)

Настоящая работа возникла при изыскании средств и способов для улавливания паров бензола из газа коксовых печей.

Применяясь к условиям нашей коксохимической промышленности, как в смысле состава бензолно-газовой смеси, так и в смысле концентрации в ней бензола, был произведен целый ряд исследований по адсорбции паров бензола на древесном активированном угле. Исследования адсорбционной способности угля при различном содержании бензола в воздушной смеси производились и статическим и динамическим методом. Оба метода давали возможность определить поглощающую емкость (статическую активность) угля при различных концентрациях и таким образом построить изотерму адсорбции.

Определение изотермы адсорбции во многих случаях бывает достаточно, чтобы составить представление об активности данного поглотителя по отношению к тому или иному веществу. Однако для полной характеристики адсорбционного процесса в тех случаях, когда поглощение происходит из движущегося потока газовой смеси необходимо знать динамическую активность поглотителя. В данном случае, когда вопрос ставится об исследовании поглощающей способности активированного угля по отношению к парам бензола, поглощаемого из движущегося потока коксового газа, решающее значение имеет динамическая активность угля.

Понятие динамической активности адсорбента было впервые введено Н. Шиловым, Л. Лепинь и С. Вознесенским (1917 г.) в лаборатории Юго-западного фронта¹ и определяет собой время защитного действия данного слоя поглотителя, т. е. тот промежуток времени, который истекает с момента соприкосновения воздушно-газовой смеси со слоем адсорбента до момента появления за слоем минимальной концентрации газа, могущей быть зарегистрированной аналитически. Определение величины динамической активности имеет чрезвычайно важное значение при оценке поглотителей в вопросах противогазовой защиты. Не менее важную роль оно играет и при исследовании процессов поглощения летучих веществ твердыми поглотителями, которые имеют место в промышленности.

Действительно, для определения длительности работы (т. е. задерживающего действия) различной толщины адсорбционных слоев того или иного поглотителя необходимо знать динамическую активность последнего, т. к. ценность его при улавливании тех или иных летучих паров определяется „фильтрующей“ способностью поглотителя.

С целью определения динамической активности древесного активированного угля по отношению к воздушно-бензольной смеси было поставлено ряд опытов, результаты которых и являются основным содержанием настоящей работы.

Определение динамической активности адсорбента, как показали Н. Шилов, Л. Лепинь и С. Вознесенский² не представляет никаких затруднений и заключается в регистрации минимальной концентрации — проскока, — появляющегося через отдельный промежуток времени за испытуемым слоем. Для этого обычно пропускают с определенной скоростью, определенной концентрации воздушно-газовую смесь через слой поглотителя с постоянным сечением и при помощи соответствующего индикатора, помещенного непосредственно за поглотителем, наблюдают время проскока первых порций газа, ощутимых индикатором.

Разумеется, точность такого измерения определяется чувствительностью индикатора; следовательно, чем грубее реакция, на которой основано определение проскока, тем менее надежно это определение. При определении динамической активности адсорбента для веществ, обладающих большой реакционной способностью, ничтожные концентрации которых могут быть обнаружены при помощи чувствительных реактивов, этот метод является вполне удовлетворительным. В тех же случаях, когда поглощаемое вещество слишком инертно и определение момента проскока за отсутствием достаточно чувствительного индикатора не может быть осуществлено, применение указанного метода не приводит к желательным результатам.

¹ Опубликовано 1929 г., Ж. Р. Ф. Х. О., 61,1107 (1929).

² *Loc. cit.*

Определение динамической активности угля, в случае поглощения паров бензола представляет собой непреодолимые трудности, которые невозможно избежать при использовании указанным методом, требующим, как известно, наличия достаточно чувствительного индикатора. Существующие реактивы на бензол далеко не удовлетворяют тем требованиям, которые предъявляются индикаторным методом и таким образом исключают возможность применения его для указанных целей.

Необходимость разработки какого-либо иного, не индикаторного метода, который к тому же должен быть прост и не связан с дорогой стоящей аппаратурой, привела к изысканиям, приводимым ниже, как новый метод определения динамической активности поглотителя.

В основу разработанного метода положено наблюдение за степенью насыщенности различных частей слоя во времени.

Для этого изучаемый слой разбивался на четыре равные части, расположенные последовательно друг за другом и измерялись посредством взвешивания адсорбированного количества в каждой части слоя через определенные промежутки времени. Эти измерения позволяли следить за продвижением фронта газа определенной концентрации вдоль поглощающего слоя, и таким образом, являлась возможность определять время, когда фронт равных концентраций, пройдя весь слой поглотителя, должен был появиться за слоем.

Наличие движущегося фронта газа равных концентраций вдоль оси фильтрующего слоя вытекает из самой природы процесса поглощения из движущегося потока воздушно газовой смеси и было доказано Н. Шиловым, Л. Лепикъ и С. Вознесенским¹. Согласно их выводам при поглощении газа из тока воздуха характерным моментом является наличие постоянной области падений концентрации газа в слое („области градиента“), которая равномерно передвигается вдоль последнего по мере насыщения его.

Падение концентраций газа в слое поглотителя от C_0 до C (C_0 — начальная концентрация газа в смеси, а C — минимальная концентрация проскока) возникает за счет адсорбции газа по пути следования газовой смеси. Так как продолжительность контакта газа с адсорбентом, вследствие одинаковой скорости его во всех частях слоя, одинакова, то следовательно, и условия адсорбции для всех значений концентрации от C_0 до C одинаковы; т. е. другими словами, при всех прочих равных условиях в различных участках слоя вступает в адсорбцию различные концентрации газа. При чем в первых участках слоя происходит адсорбция из более сильных концентраций, в последних же из более слабых. Таким образом первые участки слоя обрабатываются почти моментально в то время, как последние

¹ loc. cit.

насыщаются очень медленно. По мере того, как будут обрабатываться первые участки адсорбента вся область падения концентраций ($C_0 \rightarrow C$) будет передвигаться вдоль слоя. Передвижение же области градиента ($C_0 \rightarrow C$) можно наблюдать, как передвижение „головы“ его—т. е. фронта газа одинаковой минимальной концентрации C . Следовательно, время проскока определяется скоростью передвижения фронта газа концентрации C и может быть легко выражено линейной функцией от длины слоя. Вид этой функции был найден Н. Шиловым, Л. Леяишь и С. Вознесенским и выражается:

$$\theta = \lambda L - \tau,$$

где θ — время защитного действия, λ — коэффициент защитного действия, L — длина слоя и τ — потеря времени защитного действия, являющаяся следствием повышенной скорости адсорбции (a , следовательно, движения фронта газа) в начальном участке слоя.

Условия продвижения фронта газа в начальной стадии поглощения отличаются от таковых всего последующего процесса, т. к. в первый момент начальные участки слоя еще не пришли в равновесие с концентрацией газа в газовой смеси C_0 и, вместо плавного градиента концентрации будет иметь место скачок, который по мере насыщения первого элементарного слоя будет все время сглаживаться, достигая бесконечно малой величины к моменту насыщения этого элементарного слоя. Этот момент соответствует окончанию процесса образования области градиента $C_0 \rightarrow C$ и является началом второй стадии, характеризующейся, как уже указывалось, равномерным продвижением области градиента.

Таким образом в случае поглощения слоем, превосходящим по своей длине область градиента (что практически всегда и бывает), имеет место равномерное перемещение фронта, минимальных концентраций C вдоль фильтрующего слоя. Последнее же обстоятельство позволяет судить при помощи метода взвешивания о положении области градиента в определенный момент времени a , следовательно, и о положении головы градиента, т. е. фронта газа минимальной концентрации, появление которой за фильтром и характеризует собою момент проскока.

Измерение адсорбции паров бензола из бензольно-воздушной смеси производилось при помощи установки, обычно применяемой для определения динамической активности твердых поглотителей.

Ток воздуха, нагнетаемый при помощи водоструйного насоса проходил через сушильную систему и при помощи тройника разделялся на две струи. Одна струя направлялась на карбюрирование бензола, другая же служила для разбавления его паров. Скорость тока регулировалась кранами и измерялась

при помощи реометров. Бензолно—воздушная смесь, пройдя через смеситель и змеевик поступала в адсорбционные трубки с активированным углем. Змеевик, и трубки с адсорбентом помещались в термостате, где поддерживалась температура с точностью до 0,5°. Для опыта употреблялся чистый бензол и обыкновенный газовый уголь (березовый), величиной зерна от 3 до 6 мм. Перед опытом уголь подвергался воздушной сушке при температуре опыта, для чего через изучаемый слой угля пропускался в течение получаса воздух, прошедший осушительную систему установки, что было вполне достаточно для достижения постоянной в условии опыта степени сухости угля.

Был произведен ряд опытов для двух концентраций при температуре 30° С. Слой угля в 10 см толщиной разбивался на четыре равные части по 2,5 см. Взвешивание производилось через каждые 10 минут.

Ниже приводятся результаты одного из опытов, проведенного при 30° С с концентрацией бензола в воздухе 0,30 г на л.

Таблица 1

№№ взвешиваний	Привес в трубках через каждые 10 минут			
	1-я труб.	2-я труб.	3-я труб.	4-я труб.
1	0,56	0,03	0,00	—
2	0,23	0,25	0,00	—
3	0,04	0,28	0,03	0,00
4	0,00	0,20	0,25	0,00
5	—	0,04	0,32	0,03
6	—	0,03	0,16	0,23
7	—	0,00	0,05	0,30
8	—	—	0,02	0,22
9	—	—	0,00	0,04
10	—	—	—	0,01
Общий привес в трубках	0,83	0,83	0,83	0,83

Результаты взвешивания, как видно из таблицы 1 дают возможность следить за состоянием насыщенности каждой трубки к определенному времени от начала процесса.

Чтобы яснее представить „движение“ насыщенности по трубкам во времени, результаты опытов наносились на график. Во всех случаях (в повторных опытах с различными концентрациями) были получены кривые типа, представленного на рис. 1 (см. стр. 232).

Рис. 1 изображает зависимость адсорбированного количества бензола от времени для каждой трубки одновременно. Кривые построены по данным опыта, сведенным в таблице 1. На оси абсцисс отложено время в минутах, на оси ординат адсорбированное количество бензола в г.

Как показывает рис. 1, наблюдается правильная закономерность течения адсорбции во времени для каждой отдельной трубки при одновременной работе их.

Существенной особенностью работы такой адсорбирующей системы из нескольких последовательно включенных трубок, является то обстоятельство, что момент начала работы всякой последующей трубки наступает при вполне определенной степени насыщенности предыдущей трубки. Так, например, как видно из рис. 1 каждая трубка начинает вступать в работу в тот момент, когда предыдущая трубка поглотит 0,28 г. Первая трубка, вследствие повышенной скорости процесса, согласно с приведенными выше соображениями Н. Шилова, Л. Лепиня и С. Вознесенского, дает ускоренный просок, вследствие чего вторая трубка почти сразу же вступает в работу. Через 20 минут, когда вторая трубка поглотит 0,28 г начинает вступать в работу третья трубка и т. д. Очевидно, что через 60 мин., когда четвертая трубка достигнет поглощения 0,28 г должна вступить в работу пятая трубка. Но т. к. в приводимых опытах пятая трубка отсутствовала, то та минимальная концентрация, которую начала бы поглощать пятая трубка, начнет проходить в воздух, т. е. наступит время проскока. Следовательно, при работе четырех трубок толщиной слоя 2,5 см каждая, т. е. при работе слоя в 10 см при данных условиях опыта просок должен наступить через 60 мин. Очевидно, что при тех же условиях слой в 7,5 см толщиной даст просок через 40 мин. и т. д.

Таким образом является возможность определить зависимость времени проскока от толщины поглощающего слоя, т. е. динамическую активность адсорбента.

На рис. 2 (см. стр. 233) изображена такая зависимость для описываемого опыта адсорбции паров бензола на угле.

Линейный характер зависимости времени защитного действия от длины слоя L был доказан Н. Шиловым, Л. Лепинь и С. Вознесенским¹, которыми было дано проведенное выше уравнение.

Сопоставление этого уравнения с зависимостью изображенной на рис. 2 показывает, что коэффициент защитного действия τ определяется тангенсом угла наклона экспериментальной кривой к оси абсцисс, — т. е. $\tau = tg\varphi$

Величина же потери времени защитного действия τ может быть выражена, как отрицательный отрезок оси времени, опре-

¹ loc. cit.

деляемый точкой пересечения ее с продолжением экспериментальной кривой.

Таким образом:

$$h = \operatorname{tg} \varphi L - \tau$$

Из приведенных выше соображений и сопоставления полученной зависимости, изображенной на рис. 1 с уравнением Н. Шилова, Л. Лепинь и С. Вознесенского вытекает, что динамическая активность адсорбента в случае отсутствия чувствительного индикатора может быть вполне определена указанным выше методом.

Разработанный метод определения динамической активности твердого поглотителя был проверен на ряде опытов по адсорбции хлора на угле с одновременным применением индикатора по методу М. Дубинина, Л. Соловьева и Шилина¹. Во всех случаях были получены практически совпадающие результаты; при этом интересно, что показания времени проскока индикатором во всех опытах давали на 1—2% большую цифру, против показаний метода взвешиваний. Так, например, при адсорбции хлорно-воздушной смеси с содержанием хлора 0,3110 г в л при температуре 27°С слой изучаемого угля в 10 см дал проскок зарегистрированный иодо-крахмальным индикатором через 31 м. 40 сек. в то время, как методом взвешивания был определен проскок уже через 31 мин. Подобные расхождения, имевшие место во всех случаях, можно очевидно, отнести за счет предела чувствительности употребляемого индикатора

Резюме.

1. Выработан новый метод определения динамической активности твердых адсорбентов.

2. Найденный метод позволяет производить измерения и в тех случаях, когда для определения проскока не может быть найден соответствующий чувствительный индикатор, и тем самым дает возможность обойти те трудности, которые возникают в указанных случаях.

3. Приведенный метод разработан на опытах по адсорбции паров бензола из воздушной смеси и проверен при одновременном применении его с индикаторным методом на опытах адсорбции хлора из воздушной смеси.

В заключение считаем долгом выразить благодарность проф. Г. М. Дружинину за внимание, оказанное им во время выполнения настоящей работы.

Надійшло до редакції
27/IX 1932 р.

¹ ЖРФХО 62 1954 (1930).

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

Том VII

1932 рік

Кн. 1

ПРО ПРИШВИДШЕНУ МЕТОДУ АНАЛІЗУВАТИ СКЛО ТА СИРОВІ МАТЕРІЯЛИ У СКЛІВНИЦТВІ

В. І. Панасюк та І. Писаренко

(Аналітична лабораторія Костянтинівської гуті)

Заведена скрізь метода аналізувати скло — це вагова метода, що нею, визначаючи SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO та MgO за обставин однозмінної роботи лабораторії, можна добути остаточні результати аналізу тільки на п'ятий день. Цей довгий термін аналізування скла вимагають виробничники зменшити до 1-2 днів. Розроблену під керівництвом проф. Н. А. Тананаєва в Київській філії Силікатного інституту пришвидшену методу аналізувати скло, пісок, крейду та шихту треба вважати за перші кроки в справі наближення контролю до виробництва.

З практики вжитку пришвидшеної методи аналізувати скло в лабораторії Костянтинівської гуті виявлено чималу вартість зазначеної методи аналізувати, бо нею можна за вдвоє коротший термін сконтролювати роботу ванної печі.

Костянтинівська гута виготовлює вапнисто-натрійне скло. За сировину беруть пісок із складом SiO_2 — 98,71 %; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 0,61 %; CaO — 0,36 %; MgO — 0,04 % із майорських родовищ; крейду із ст. Шидловка із складом нерозч. у кисл. — 1,08 %; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 0,36 %; CaCO_3 — 98,44 % та MgO — 0,04 %; соду із Слов'янського заводу із складом NaCl — 2,80 %, нерозч. в H_2O — 0,84 % та Na_2CO_3 — 95,91 % або соду із заводів Переїзної із складом нерозч. в H_2O — 0,42 %; NaCl — 1,46 % та Na_2CO_3 — 98,01 % та сульфат із Костянтинівського хемічного заводу із складом нерозч. — 0,33 %; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ — 0,40 %; CaSO_4 — 2,29 %; MgSO_4 — 0,13 %; NaCl — 2,06 %; вільн. H_2SO_4 — 1,21 %; і Na_2SO_4 — 93,58 %.

Зразковий рецепт шихти, найчастіше вживаний у нашій виробництві, такий: піску 590,7 кг, крейди 147,37 кг, соди (Слав'янської) 235 кг, сульфату 18 кг та деревної тирси 3,5 кг.

В практиці роботи на гутах взагалі в аналізі шихти доводиться вважати на факт розшаровування. Найчастіше це можна пояснити поганою роботою змішувало складної (композиції),

або різним розміром часток окремих сирих матеріалів різної питомої ваги, погавою конструкцією бункера та прохідок (течек) до бункера для шихти, тощо. Через те на аналізу доводиться брати виважку шихти не 0,5 г, як це розраховано в інструкції Українського науково-дослідчого інституту будівельних матеріалів, а найменше — 50 г.

На виважках по 2,5 г з ретельною роботою того самого аналітика, взятих із тієї самої пересічної проби, виявлено розбіжності над 1 %. Безперечно, такі розбіжності треба складати на часткове розшаровування шихти.

Звичайно в контрольних лябораториях гут, що випускають вапнисто-натрійне скло, шихту аналізують менші ляборанти, що опановують техніку аналізу шихти пришвидшеною методою на велику силу. Через усе це разом наша лябораторія змушена була тимчасово зректися пришвидшеної методи аналізувати шихту, поки вироблена буде простіша методологія аналізу, розрахована на виважку 50 г.

Що з моменту, як пришвидшену методу аналізувати скло, шихту, крейду та пісок у лябораторії Костянтинівської гуті перевірив співробітник Київського інституту будівельних матеріалів, минуло порівняно мало часу, то науково-дослідчий відділ нашої лябораторії тимчасом устиг зробити тільки організаційну роботу в справі запровадження пришвидшеної методи аналізувати скло. Найдужче тут уважали на визначення SiO_2 та CaO .

Визначаючи SiO_2 , ми помітили, що результати аналізу титрувальною методою завжди трохи більші за результати, добути ваговим способом і то ближчі до них, що повніше промивання. Повність промивання випробовують через почервоніння краплі метил-оранжу, вміщеної на годинникове скельце. Випробовувати повність промивання через почервоніння великої пайки розведеного метил-оранжу не можна, бо розведений метил-оранж дуже дисоційований (жовте забарвлення), і на знищення дисоціації треба чимало H^+ -іонів кислоти, а їх у 2-3 краплях промивної рідини мало. Через те дуже часто, надто наприкінці промивання, можна помилитися, взявши жовтяве забарвлення метил-оранжу, що з'являється через його дисоціацію, за повність промивання. Вживати концентрованого розчину метил-оранжу не можна, бо перехідні кольори під час зміни забарвлення від жовтого до рожевого можуть призвести аналітика до помилки. Через недодержання цього правила зчаста визначали збільшений відсоток SiO_2 , аналізуючи пришвидшеною методою. З того моменту, як після певних указівок пробу на повність промивання вточнили, розбіжність між результатами вагової та пришвидшеної аналізу пощастило звести до 0,04 %.

Ці два приклади взято, як найтипівіші з цілої низки аналізів, зроблених у лябораторії Костянтинівської гуті.

АНАЛІЗА СКЛА на SiO_2

М е т о д а	SiO_2 на %	
Вагова	72,14	} остання
Пришвидшена	72,18	
Вагова	72,06	} перша
Пришвидшена	72,19	

Татруючи SiO_2 в глухий спробі, дуже важко вловити кінець коагуляції. Доводиться багато разів робити глуху спробу з тими самими реактивами і пересічний результат вважати за правильний. Щодо CaO , то слід відзначити, як хибу, велике число проміжних операцій перед осадженням CaC_2O_4 . Це безперечно долучає певну частину неточностей до результату аналізу. З CaO завжди постають труднощі через надто малі результати, і про це певних висновків тимчасом не зроблено.

Про інші компоненти скла Al_2O_3 , Fe_2O_3 та TiO_2 питання за наших обставин не актуальне, бо пайки їх у нашому склі не більші за 0,5% і тільки рідко коли повершають зазначену величину. Звичайно в тих випадках, коли важливо визначити й ці компоненти з певним ступенем точности, пришвидшена метода аналізувати скло для контролі виробництва, на підставі даних перевіряння в нашій лябораторії, є доволі точна. Коли виясняють природу ганжів скла, а саме, каменів, то пришвидшена метода аналізу через свою короткочасність неоціненна, бо нею можна за 5-6 годин добути дані аналізу на $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, а цього за наших обставин цілком досить для того, щоб визначити тип ганжу і відразу вжити заходів його збутися.

Визначення лугів ми тимчасом облишили через малий час на його опрацьовання та брак спеціальних робітників на дослідчі р боти, а також через вимоги виробничників дати в аналізі SiO_2 та CaO насамперед.

Про MgO , що його визначають у пришвидшеній методі ваговим способом, нічого нового не додано.

Пришвидшену методу, як самостійну для контролі виробництва скла, можна завести тільки після докладного опрацьовання та обізнання її у виробничих лябораторіях.

Надійшло до редакції
21/XII 1931 р.

ОБ УСКОРЕННОМ МЕТОДЕ АНАЛИЗА СТЕКЛА И СЫРЫХ МАТЕРИАЛОВ СТЕКОЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В. И. Панасюк и И. Писаренко

Реферат

Весовой метод анализа стекла и сырых материалов стекольного производства своей длительностью перестал удовлетворять производителей.

Разработанный в Киевском Институте строительных материалов ускоренный метод анализа стекла, шихты и сырья есть первое и очень удачное начинание в деле приближения темпа контроля к производству.

Попытка применения ускоренного метода в лаборатории Константиновского механизированного стекольного завода дала благоприятные результаты.

Необходимо упростить методологию анализа шихты, расчета в анализ на большие навески.

При анализе стекла и песка определение SiO_2 при тщательном промывании осадка K_2SiF_6 может быть проведено с достаточной точностью.

Определение CaO страдает прогрешностями, вследствие большого числа промежуточных операций. Результаты анализа ускоренным методом всегда ниже весовых.

Определение Al_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 проводится быстро и достаточно точно.

Определение щелочей ускоренным методом временно нами оставлено в стороне, хотя небольшое количество определений показало возможность применения этого метода в контроле производства.

НІТРОБАРВНИК ІЗ АМІНОФЕНОЛЬСУЛЬФОКИСЛОТИ ТА ДИНІТРОХЛОРБЕНЗОЛЮ

В. Г. Гулінов

У цьому журналі мені довелося вже згадати про те значення, що його набули останніх років у західньо-європейській фарбарській практиці деякі нітропродукти, добувані під час конденсації сульфокислот ароматичних амінів з динітрохлорбензолом.

На способи добувати їх видано дуже багато патентів. Проте, хоч методи добувати їх нескладні і досить подібні, поміж випущених на ринок різних марок таких барвників дуже часто можна відзначити й досить складні нітропродукти.

Цінують ці барвники найбільше у фарбуванні ременю та окремих сортів шерстяних тканин.

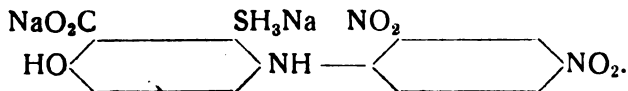
Що вжиток цих барвників тільки спеціальний, то продукування їх звичайно не могло зробитися масовим. Через те досить широкий розвиток виробництва цих барвників слід пояснити, безперечно, тим, що вживані на виготовлення їх проміжні продукти або самі правлять за вихідні речовини у виробленні інших барвників ширшого вжитку, або їх легко добути із тих чи тих продуктів масового виробництва анілофарбових фабрик.

Отже, саме добування цих фарбників сходить, властиво, на процес конденсації окремих сульфокислот ароматичних амінів та діамінів з динітрохлорбензолом, що його здійснюють зчаста і не за одним заходом.

Цими барвниками заінтересувалися і в нас.

Проте, за наших обставин, виготовлення їх не завжди можна організувати на базі проміжних продуктів, що їх вже зараз виробляють на постачання іншим анілофарбовим виробництвам. Отже, утворити виробництво цих барвників у нас доцільно насамперед тоді, коли на вироблення їх можна використати вихідні продукти, добувані нескладним і рентабельним способом з порівняно невеликими розмірами виробництва.

Як я вже відзначив раніше¹, один із таких нітробарвників, що їх легко добути, є барвник ізаміносальфісалицилатової кислоти та динітрохлорбензолу. Будова його така:



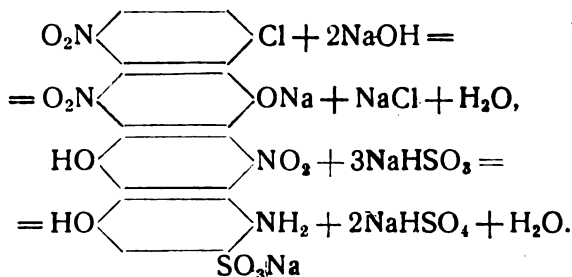
¹ Укр. Хем. Журнал, V, кн. 3, 155.

Барвник цей, що є властиво защавний, разом з тим дає досить тривкі забарвлення і коли вживати його, як кислотний.

Вважаючи на це, треба визнати за цікаву спробу добути такий кислотний барвник із сульфокислот амінофенолів, приміром, із параамінофенольсульфокислоти та динітрохлорбензолу.

За вихідний матеріал на виготовлення амінофенольсульфокислоти економічно найдоцільніше було б ужити паранітрохлорбензолу, добуваного через розділення суміші орто- та паранітрохлорбензолів, що їх виробляють, нітруючи хлорбензол на мононітропродукт.

Паранітрохлорбензол через обмилення водняним розчином лугу можливо перетворити на паранітрофеноль, а цей, обробляючи розчином натрій-гідросульфїту, перетворити на параамінофенольсульфокислоту:



Цей зручний спосіб добувати амінофенольсульфокислоти за теперешніх наших обставин не можна, проте, взяти за основу продукування їх, бо паранітрохлорбензол, що його виробляють наші алінофарбові підприємства, є дефіцитний продукт: його цілком використовують на виробництво паранітраніліни та параамінофенолю, а розміри продукування їх теж не можна визнати за достатні.

Отже, за вихідний продукт на добування амінофенольсульфокислоти треба б узяти феноль.

Нітруючи його, можна добути паранітрофеноль, що, сказанно попереду, легко перетворюється на амінофенольсульфокислоту. Проте, через нітрацію фенолю утворюється, крім параізомеру, ще й ортонітрофеноль, що його не завжди можна використати.

Отже, за найзручніший спосіб добувати амінофенольсульфокислоти слід визнати сульфїтове відновлення нітрософенолю, що утворюється з дуже добрим добутокм, коли феноль нітрують нітрїтами деяких металів.

Простий спосіб нітрузувати феноль — це є спосіб обробляти його алюміній-нітрїтом¹. Проте, як уже вияснено, в сульфїтовому відновленні добуваного цим способом алюміній-нітросо-

¹ В. Г. Гулнов — Журн. Хим. Промышл.; VI. 214. (1929).

феноляту постають певні труднощі. До них спричинюється те, що нагріваний з сульфитовим розчином нітрозифенолят відразу обгортається алюміній-гідроксидом, що виділюється під час відновлення нітросолі — отже, цілковитого відновлення її досягають на велику силу.

З цих міркувань, як виявилось, зручніше вживати на добування нітрозифенолю мідь-нітриту. Цей спосіб нітрузування, що його запатентував р. 1883-го Г. Келлер¹, такий:

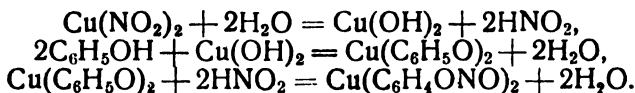
У розчин 20 г мідного купервасу в 120 см³ води додають 10 г фенолю та 7 г натрій-нітриту у формі концентрованого розчину.

Суміш нагрівають, перемішуючи, не більше як до 40°, поки зникне феноль, а також поки проба закисленої реакційної рідини перестане виділяти нітритову кислоту.

Після охолодження утворений осад нітросолі відфільтровують, віддушують на фільтрі і трохи промивають холодною водою.

Відзначеного у автора патенту підігрівання реакційної рідини можна й не вживати, а тільки лишити її в спокої на 20—25 годин у хатній температурі.

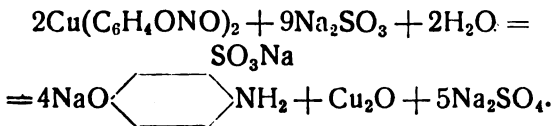
Нітрузування фенолю діється за схемою:



Добуту пасту нітросолі знімають безпосередньо з фільтра, попередю не висушуючи, і обробляють концентрованим розчином 70 г кристалічного натрій сульфїту.

Суміш нагрівають із оберненим охолодником на водяному огрівнику протягом 5-х годин з температурою огрівника близько 90°.

Утворення амінофенольсульфо кислоти діється за схемою:



Гарячий жовторудий розчин двометалевої натрійної солі змінює кислоти відфільтровують від виділеного осадку мідь-оксиду.

У виділенні кислоти з профільтрованої матеріці постають труднощі. Коли обережно закислити цю рідину міцною хлоридною кислотою, то відразу осідає тільки невелика пайка сульфокислоти. Коли закислена рідинка постоїть довше, то сульфокислота випадає в суміші з кристалами главберової солі, але випадає вона все ж далеко не цілком.

¹ Німецьк-й патент 25469.

Розводити матерію водою, щоб не дати главберовій солі випадати, звичайно, не можна через чималу розчинність амінокислоти.

Вживаючи надміру хлоридної кислоти, теж не збільшуємо добутку твердої соли.

Не можна вжити тут і звичайного способу висолювання.

Все це, проте, не є дуже незручне, бо реакційну рідину, що утворювалася безпосередньо після відновлення нітрососоли та відфільтрування мідь-оксиду, можна б з успіхом ужити безпосередньо на конденсацію амінокислоти з динітрохлорбензолом.

Таку конденсацію, як виявилось, найзручніше робити так.

Розчин, добутий після відновлення нітрососоли, обробляють хлоридною кислотою. Закисляють доти, поки злегка посиніє папірець конго. Сульфит-ангідрид, що тут вивязується, відділяють через кип'ятіння.

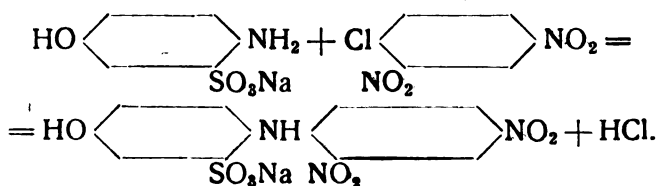
Титруючи окрему пробу розчину нітрітом, визначають уміст у розчині амінокислоти. Далі до розчину додають еквімолярну пайку динітрохлорбензолу та натрій-ацетату з певним надвишком, щоб зв'язати виділену під час конденсації хлоридну кислоту.

Виготовлену суміш кип'ятять з оберненим охолодником на сітці, поки зовсім зникне динітрохлорбензол.

Потім рідину закисляють хлоридною кислотою і лишають у спокої.

Через добу з розчину випадає добутий нітробарвник у формі вільної сульфокислоти.

Утворення її діється за схемою:



Барвник забарвлює шерсть у кислотній ванні (4%) живим золотисто-жовтим кольором. Тривкість забарвлення на світлі достатня, на миття годиться.

Користаю з нагоди висловити подяку В. Л. Буницькому за допомогу в здійсненні цих спроб.

Надійшло до редакції
15/1 1932 р.

НИТРОКРАСИТЕЛЬ ИЗ МЕТАФЕНИЛЕНДИАМИНСУЛЬФО- КИСЛОТЫ И ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

В. Г. Гулинов и В. Л. Буницкий

В последние годы в западноевропейской красильной технике известное значение приобрели некоторые продукты конденсации сульфокислот ароматических аминов с динитрохлорбензолом, особенно ценимые в виду их хороших свойств прочности в крашении кож и отдельных сортов шерстяных тканей.

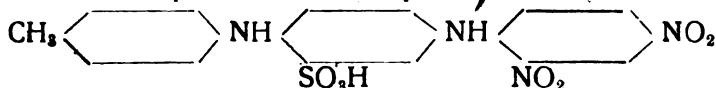
Получаемые при такой конденсации продукты дают при крашении оттенки от желтых до желтокоричневых.

Способы получения красителей этого рода явились предметом весьма значительного количества патентов.

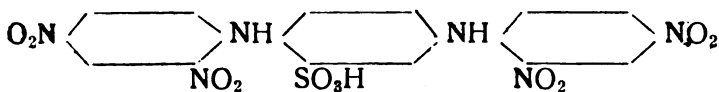
Ниже приведены лишь немногие из них.

Так, аминовый желтый готовится конденсацией аминодифениламинсульфокислоты с динитрохлорбензолом; конденсация ведется в водной среде, выделяющаяся соляная кислота должна быть связана.

Краситель с маркой S имеет строение:

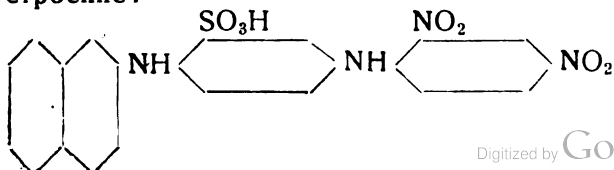


Такой же конденсацией в водном суспензе в присутствии соды или уксуснокислого натрия из парафенилендиаминсульфокислоты и динитрохлорбензола получают желтокоричневый краситель строения:

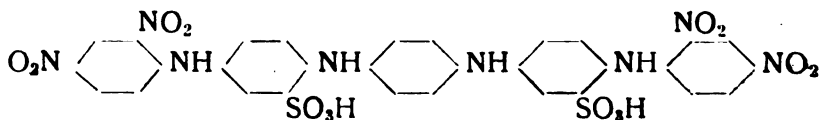


Среди этих красителей можно указать на нитропродукты и значительно более сложного состава, являющиеся по существу продуктами двух и более последовательных процессов конденсации.

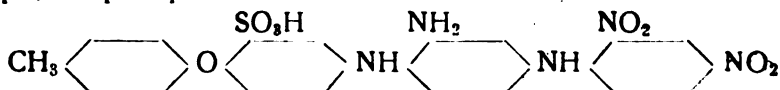
Таков, например, коричневожелтый краситель из парааминофенилбетанафтиламинортосульфокислоты и динитрохлорбензола, имеющий строение:



Полярный желтокоричневый, отличающийся особой прочностью к свету и валке имеет такое строение:

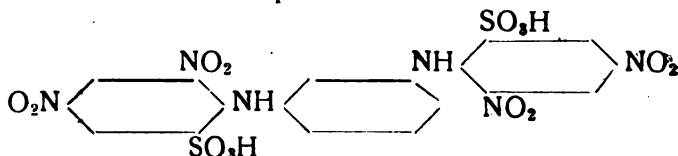


С наименьшим успехом применяются и некоторые фениловые эфиры, например:

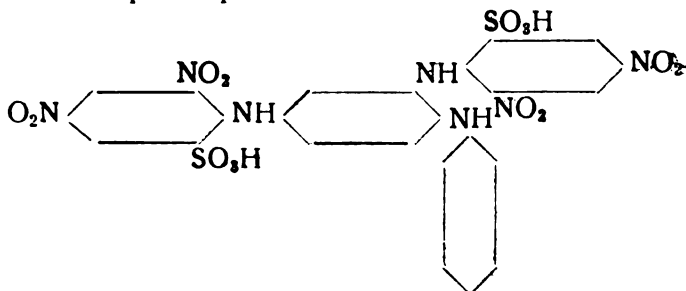


Красители этого типа возбудили к себе интерес и у нас. Так, например, в этом журнале П. П. Карпухиным был описан способ получения двух подобных красителей из метафенилендиамина и диаминодифениламина и динитрохлорбензолсульфокислоты¹

Первый из них имел строение:



Строение второго красителя таково:



Оба красителя обладают удовлетворительной прочностью к свету и мытью, первый окрашивает шерсть в золотисто-коричневый цвет, второй в коричневый со слегка красноватым оттенком.

Краситель из метафенилендиамина и динитрохлорбензолсульфокислоты при вполне приемлемых колористических свойствах и свойствах прочности выгодно отличается от всех прочих из приведенных здесь нитросоединений относительной несложностью необходимых для производства его промежуточных продуктов,

¹ Укр. Хим. Журнал, III, кн. 4, стр. 233.

из коих метафенилендиамин является даже продуктом массового производства анилокрасочных фабрик. Что касается динитрохлорбензолсульфокислоты, то последняя потребовала бы, в случае организации у нас производства этого красителя, создания специального производства ее, при чем вырабатываемый у нас динитрохлорбензол не мог бы, к сожалению, послужить исходным продуктом для ее получения, так как он не поддается непосредственному сульфированию.

Исходным продуктом производства кислоты должен был бы явиться паранитрохлорбензол, каковой получается разделением смеси орто- и паранитрохлорбензолов, приготовляемой нитрацией хлорбензола на мононитропродукт.

Паранитрохлорбензол является у нас ценным и в настоящий момент дефицитным продуктом, полностью перерабатываемым на паранитранилин и парааминофенол.

Таким образом, упоминаемый П. П. Карпухиным способ получения динитрохлорбензолсульфокислоты путем сульфирования и последующей нитрации паранитрохлорбензола в настоящих наших условиях должен быть признан сопряженным с известными затруднениями.

Это обстоятельство вынуждает вернуться к вышеупомянутому приему получения таких красителей, когда одним из исходных материалов для приготовления их является динитрохлорбензол, вырабатываемый всегда в достаточно больших количествах, главным образом, для удовлетворения производства сернистого черного.

При этом, конечно, в качестве второго промежуточного продукта наиболее удобными должны быть признаны сульфокислоты метadiaминов, как сравнительно легко и дешево получаемые.

Из этих же соображений П. П. Карпухиным в упомянутой его работе и был применен для полученного им первого красителя метафенилендиамин.

В наших опытах мы остановились на метафенилендиаминсульфокислоте. Последнее представлялось тем более заслуживающим внимания, что упомянутый выше краситель из парафенилендиаминсульфокислоты и динитрохлорбензола вполне зарекомендовал себя как со стороны своих колористических свойств, так и со стороны свойств прочности.

Для получения метафенилендиаминсульфокислоты наиболее интересным представлялось испытать метод сульфитного или, бисульфитного восстановления динитробензола в расчете на то, что процесс такого восстановления ароматических нитросоединений, весьма часто сопровождающийся одновременным вступлением сульфогруппы в ароматическое ядро, и в данном случае мог бы дать начало образованию необходимой аминсульфокислоты. Возможность приготовления ее таким способом, конечно, значительно облегчила бы организацию производства ее. Необходимый для этого процесса динитробензол, являясь про-

дуктом массового производства анилокрасочных предприятий, не вызвал бы никаких затруднений с точки зрения его хотя бы временной дефицитности.

Конечно, для получения метафенилендиаминсульфокислоты возможно было бы исходить и из динитрохлорбензола, воспользовавшись известным методом Эрдмана¹; данный им способ в применении к этому продукту видоизменен Г. Э. Фирц-Давидом и сводятся к следующему.

Динитрохлорбензол в водноспиртовом суспензе обарбатывается на кипу эквимолярным количеством нейтрального сульфита натрия, при чем легкоподвижный хлор замещается остатком серной кислоты.

Полученная динитробензолсульфокислота в виде натриевой соли по выделении из маточного раствора восстанавливается в метафенилендиаминсульфокислоту в обычных условиях, какие, например, применяются для восстановления динитробензола. При всех своих относительных преимуществах способ этот все же должен быть признан более сложным по сравнению с возможностью непосредственного восстановления динитробензола сульфитом. Способ сульфитного восстановления ароматических метадинитросоединений бензольного ряда явился предметом патента Р. Нецкого².

При этом автором патента получены были лишь метанитранилинсульфокислота и ее гомологи.

Способ заключается в следующем.

Раствор 5 кг нейтрального сульфита натрия в 20 — 25 л воды нагревается до кипения в котле с мешалкой.

При энергичном перемешивании в кипящий раствор начинают вводить небольшими порциями 1,68 кг динитробензола, быстро расплавляющегося.

При этом начинается бурная реакция и дальнейшее нагревание по большей части оказывается излишним.

В течение недолгого времени весь введенный в котел динитробензол растворяется, содержимое котла принимает светлую желтокоричневую окраску.

Горячий раствор подкисляется 2,5 — 3 кг технической соляной кислоты, образовавшаяся метанитранилинсульфокислота выделяется в желтоватых иглах, в чистом виде почти бесцветных и трудно растворяющихся в холодной воде.

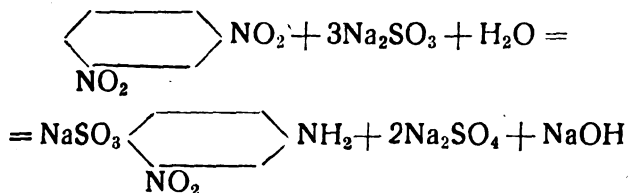
Аналогичная обработка динитротолуола позволяет приготовить, лучше при применении водноспиртового раствора сульфита, и метанитротолуидинсульфокислоту.

Эта реакция идет, однако, менее легко и гладко.

Восстановление динитробензола сульфитом протекает по схеме:

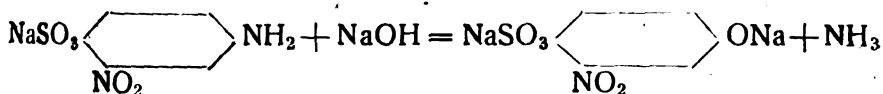
¹ Герм. патент 65240.

² Герм. патент 86097.



Это позволяет сделать заключение, что непродолжительного воздействия сульфита натрия на метанитранилинсульфокислоту, так же как и на метанитротолуидинсульфокислоту, оказывается недостаточно для получения сколько нибудь значительных количеств продукта полного восстановления исходного динитросоединения — метафенилендиаминсульфокислоты или метатолуилендиаминсульфокислоты.

Между тем, выход нитраминсульфокислоты, особенно при работе с динитротолуолом, не велик, так что даже, по замечанию Г. Э. Фирц-Давида, способ этот не мог найти технического применения. Одной из причин этого могла явиться следующая вторичная реакция:



И действительно, даже при самом непродолжительном кипячении реакционной жидкости наблюдается значительное выделение аммиака, образующегося, несомненно, в результате вышеуказанного разложения нитранилинсульфокислоты.

Таким образом, ожидать сколько нибудь гладкого восстановления динитробензола в диаминсульфокислоту раствором нейтрального сульфита натрия не представлялось возможным.

Попытки провести такое восстановление бисульфитом натрия, имея в виду связать сернистой кислотой выделяющуюся при реакции едкую щелочь, также не дали удовлетворительных результатов. Введенный в кипящий раствор бисульфита динитробензол растворяется чрезвычайно трудно, реакционная жидкость приобретает грязнокоричневый цвет и, так как растворение расплавленного динитробензола протекает медленно, продолжительное кипячение жидкости вызывает выделение на ряду с сернистым ангидридом довольно значительных количеств аммиака, указывающее на разложение полученной аминокислоты.

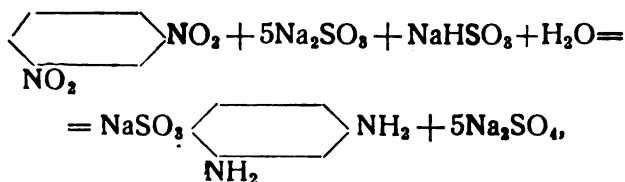
Это вынудило нас испытать для восстановления динитробензола возможность применения смесей кислого и нейтрального сульфитов натрия, поскольку при таком методе можно было ожидать более энергичного воздействия сульфитного раствора на динитросоединение; присутствие же в реакционной жидкости кислого сульфита натрия должно было обеспечить связывание выделяющейся при восстановлении едкой щелочи.

Э. Фирц-Давид

Первые же поставленные в этом направлении опыты указали на определенное преимущество такого способа.

Восстановление динитробензола в диаминсульфо кислоту протекает гладко, выделение аммиака не наблюдается вовсе, реакционная жидкость даже после часового кипения по растворении всего динитробензола сохраняет чистый коричневожелтый цвет.

Образование метафенилендиаминсульфо кислоты протекает по схеме:



таким образом, что выделяющаяся при вхождении сульфогруппы в ароматическое ядро едкая щелочь нейтрализуется, чем устраняется возможность замещения образующихся аминогрупп водными остатками.

Восстановление динитробензола наиболее удобно вести следующим образом. 110 г кристаллического сульфа натрия и 40 г бисульфита растворяются в 700 см³ воды. Уменьшение количества кислого сернистокислого натрия против указанного влечет падение выхода аминокислоты, вызываемое, повидимому, гидролизом сернистокислого натрия.

В раствор вводят 16,8 г динитробензола, смесь помещается в колбу, снабженную обратным холодильником, неплотно закрываемым сверху, чтобы уменьшить по возможности потери сернистого ангидрида, и нагревается до кипения.

После расплавления динитробензола начинается довольно спокойная реакция его восстановления, при чем последний растворяется в сульфитной жидкости быстро приобретающей коричневожелтую окраску.

Кипение жидкости не должно быть слишком бурным. Растворение динитробензола заканчивается в течении 40—50 минут, после чего раствор кипятится еще в продолжение часа для полного восстановления образующейся первоначально нитраминкислоты и затем охлаждается.

Выделение метафенилендиаминсульфо кислоты из маточной жидкости встречает затруднения. При осторожном подкислении реакционной смеси крепкой соляной кислотой сразу же выделяется лишь очень немного сульфокислоты; при более продолжительном стоянии подкисленной жидкости сульфокислота часто выпадает в смеси с кристаллами десятиводного сульфата натрия, при чем выпадение ее является все же далеко не полным.

Разбавление маточной жидкости водой с целью воспрепятствовать выпадению глауберовой соли не может быть, конечно, применено в виду значительной растворимости аминокислоты.

Применение избытка соляной кислоты также не может способствовать выделению, так как аминсульфокислота легко растворяется в избытке минеральной кислоты.

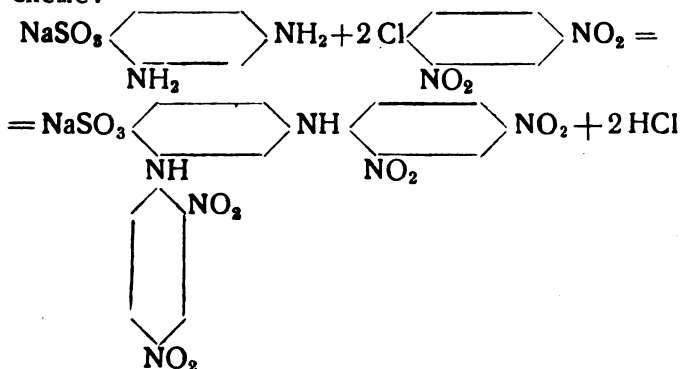
Не может быть применен здесь и обычный прием высаливания.

Выход сульфокислоты, выкристаллизуемой из раствора не удавалось поднять более чем до 20—25% теории, между тем как выход ее, определяемый титрацией реакционной жидкости нитритом, превышал 70% теоретического.

Как удалось выяснить далее, это обстоятельство не являлось при наших опытах особо неубодным, так как реакционная жидкость получавшаяся непосредственно после восстановления динитробензола могла быть с успехом применена прямо для процесса конденсации приготовленной сульфокислоты с динитрохлорбензолом. Такую конденсацию наиболее удобно вести следующим образом. Раствор, получаемый после восстановления динитробензола, обрабатывается соляной кислотой. Подкисление ведется до слабого посинения бумажки конго. Выделяющийся при этом сернистый ангидрид удаляется кипячением.

Титрацией отдельной пробы раствора нитритом в последнем определяется содержание аминокислоты. Затем к раствору прибавляется вычисленное количество динитрохлорбензола из расчета двух молей на моль кислоты и уксуснокислый натрий для связывания выделяющейся при конденсации соляной кислоты по тому же расчету. Полученная смесь кипятится с обратным холодильником до полного исчезновения капелек динитрохлорбензола.

По охлаждении такая жидкость выделяет мелкие золотистокоричневые иголки нитрокрасителя, образование которого протекает по схеме:



Краситель перекристаллизовывался из воды.

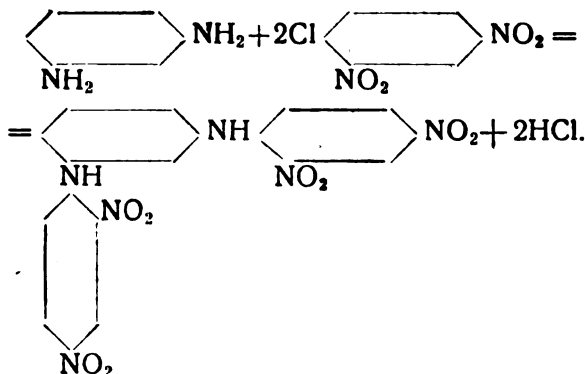
В виде натриевой соли он довольно легко растворяется в горячей воде, труднее в холодной. Свободная сульфокислота трудно растворима в горячей воде и очень трудно в холодной.

Краситель красит шерсть в кислой ванне 4% в золотистокоричневый цвет. Прочность окраски к свету и мытью может быть признана удовлетворительной.

Подобный краситель из метафенилендиамина и динитрохлорбензола был приготовлен нижеследующим образом.

18,1 г солянокислого метафенилендиамина, 40,5 г динитрохлорбензола и 68 г кристаллического уксуснокислого натрия нагреваются с обратным холодильником на водяной бане с 200 см³ 90% спирта в течение шести часов.

Конденсация амина с динитрохлорбензолом протекает по схеме:



Продукт конденсации выделяется в виде желтокоричневых блестящих кристаллов. Раствор фильтруется горячим. Нитросоединение на фильтре промывается небольшим количеством спирта и сушится.

Сухие кристаллы растворяются в шестикратном по весу количестве купоросного масла и осторожно нагреваются до 60°.

Сульфирование продолжается до тех пор, пока проба реакционной смеси не будет без остатка растворяться в разведенном растворе соды. Тогда смесь выливают в ледяную воду и высаливают полученный краситель.

Выделившиеся кристаллы отфильтровывают от кислого раствора, на фильтре промывают раствором поваренной соли и растворяют в разведенном растворе вычисленного количества соды. Из этого раствора краситель вновь высаливается поваренной солью. Натриева соль красителя легко растворяется в горячей воде и довольно легко в холодной. Свободная сульфокислота растворима значительно труднее.

Краситель красит шерсть в кислой ванне 5% в желтовато-коричневый цвет, менее яркий, чем предыдущий краситель из метафенилендиаминсульфокислоты.

Прочность окраски: к свету — хороша, к мытью — удовлетворительна.

Предпочтение все же следует отдать первому красителю, за что говорит также и относительная несложность его получения.

ОЧИЩАННЯ РОЗСОЛУ ДЛЯ СОДОВО-АМОНІЯКОВИХ ЗАВОДІВ

(Лябораторний дослід)

М. І. Некріч

(З лябораторії Харківського хеміко-технологічного інституту)

Природні та штучно донасичені природні розчини натрій-хлориду у воді (розсоли) уживають величезними масами, як сировину, у цілій низці хемічних виробництв, найбільше на добування соди амоніяковим способом та на добування хлору (та ідкого натрію) електролітичним способом.

Приміром, за 1927 р. на добування самої кальцинованої соди перероблено на заводах Сольвея близько 20 мільйонів м³ розсолу. До розсолу, як основної сировини у згаданих виробництвах, ставлять вимогу, щоб він був якнайчистіший. Проте, рідко коли можна вдовольнити цю вимогу.

Розсоли добувають через розчиняння в воді кам'яної соли. Отже, домішки в розсолі бувають із двох джерел: 1) з домішок, розчинених у воді, вживаній на розчиняння соли та 2) з домішок до натрій-хлориду з його родовищ, бо, коли розчиняється у воді природна сіль, то поряд із натрій-хлоридом розчиняються і всі солі, що залягають разом із кам'яною сіллю.

Кінець-кінцем, у добутому розсолі маємо домішки, що пайка їх змінюється в дуже широких границях — від одного до 10 і більше г у л розсолу. Проте, склад речовин у цих домішках звичайно мало різноманітний.

Це здебільшого сульфати, хлориди та гідрокарбонати кальцію, магнезю, заліза та алюмінію з перевагою сульфатових та хлоридних солей кальцію і магнезю.

У дальшій таблиці наведено характеристику розсолів, уживаних на деяких заводах Сольвея та на содових заводах СРСР (таблиця 1 та таблиця 2).

Таблиця 1

Заводи Сольвея	Куїе	Домбаль	Жіро	Бернбург	Норович	Сіракузи	Детройт
Характеристика							
Пит. вага із 15° С	1,208	1,208	1,204	1,203	1,204	1,198	1,200
Загальний хлор	104,7	103,71	103,6	106,2	105,0	106,5	106,5
Натрій-хлорид	104,7	101,6	103,6	106,1	104,1	105,4	106,3
Домішки	3,6	3,9	1,5	0,9	2,4	2,5	1,8
Об'єм розсолу на 1 т соди	5,28	5,67	5,13	5,19	5,65	5,21	5,20

Таблиця 2

Заводы СРСР	Йони				
	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁼⁼
Донсода	103,4	1,72	0,25	104,2	1,6
Словсода	107,0	1,67	0,32	107,14	1,85
Березняки	104,0	1,44	2,20	106,0	1,7

Дані подано на так звані нормальні поділи — система лічби, заведена на всіх содових заводах. Щоб перейти від виразу на нормальні поділи до виразу на g в $л$, треба число нормальних поділів помножити на число, що означає $1/20$ еквівалентної ваги певної сполуки. Ці коефіцієнти подано в дальшій таблиці, де дано характеристику розсолу для так званого „нормального содового заводу“ (таблиця 3).

Таблиця 3

Складники	NaCl	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂	H ₂ O	Заг. вага	Питомі вага	На т со-ди
Норм. поділи	107,7	1,6	0,1	0,2	—	—	—	—
Коефіцієнти	2,925	3,4	2,775	2,375	—	—	—	5,5 м ³
Г/л	314,7	5,4	0,28	0,48	881,14	1205,0	1,205	—

Домішки в розсолі спричинюються до чималих труднощів у процесі виробництва кальцинованої соди амоніяковим способом.

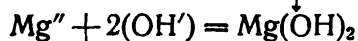
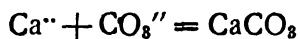
Що кальцинована сода має бути дуже чистий продукт (98% Na₂CO₃), то щоб не трапили ці домішки в нього, треба звільнитися від цих домішок перед тим, як готовий буде остаточний продукт.

Розсіл звичайно справляють на абсорбцію, де він насичується амоніяком через дотик із газами, що виходять з дистиляції. В цих газах звичайно бувають чималі пайки карбонат-ангідриду поряд із головним компонентом — амоніяком.

Пайки цих газів на m соди дорівнюють: близько 500 кг NH₃ та близько 280 кг CO₂ разом із більшими або меншими пайками водяної пари.

Коли ці гази розчиняються, то утворюється через взаємодіяння компонентів амоній-гідроксид та амоній-карбонат, що, як відомо, реагують із солями кальцію та магнією, даними з розсолем. Тут утворюються за поданою далі схемою каль-

цій-карбонат та магnezій-гiдроксид, що мало розчиняються i через те випадають в осад:



Щоб потiм не забивати апаратури та трубопроводiв, а також для того, щоб цi осадки не трапили у продукт — кальциновану соду, iх видiляють вiд рiдини. Для цього треба долучити додаткову очисну апаратуру перед карбонiзацiєю амонiакового розсолу.

Що випаднi сполуки погано фiльтруються, то iх видiляють через устоювання в „дозерах“. Устойнi осадки, що iх пересiчно буває 0,15 м³/ТС, висмоковують разом iз частиною розсолу, на-сиченого амонiаком.

Пiдчас устоювання та висмоковування осадiв втрачається частина амонiаку — i зв'язаного, i вiльного. Проте, осадки, вважаючи на вmiст у них амонiаку, не викидають, а справляють на дестилляцiю, щоб регенерувати з них амонiак. На це теж потрібнi додатковi витрати як вапна, як i пари, вживаних на переганяння амонiаку.

Отже, в процесi абсорбцiї дiється очищення розсолу вiд домишок. Це можна назвати „побiжне“ очищення.

Крiм витрат на реактиви (NH₃ та CO₂) на осаджування домишок, на дозери та управління iх, на реактиви та енергiю для регенерацiї NH₃, справа ускладнюється ще й тим, що: 1) цi домишки осiдають з розсолу пiдчас абсорбцiї не цiлком i 2) вiд осадiв у дозерах звiльняються теж не цiлком. Отже, частина домишок усе ж трапляє в продукт, i апаратура все ж забувається.

Через те основнi апарати заводу чистять через певнi протяги часу вiд цих осадiв. Примiром, через цi домишки роботу вiд чищення до чищення провадять: в апаратах абсорбцiї протягом 45 день; в холодниках 20 день.

Якщо заналiзувати витрати на очищення розсолу вiд домишок на Т. С. за теперiшнiх обставин, то загалом вони будуть такi:

1. Витрата вапна на розклад амонiакових солей та зв'язування йону CO₃ осадiв i захоплених солей 25,7 коп.

2. Витрата пари на нагрiвання осадiв та на переганяння амонiаку пiд час дестилляцiї 34 коп.

3. Витрати на чищення апаратури 2,0 коп.

4. Витрати на втрачений амонiак 23,5 коп.

5. Iншi витрати 1,0 коп.

Разом 55,6 коп.

Природно, що рацiоналiзаторська думка багато працює в цьому напрямi, бо якби можна було звiльнитися вiд домишок

у розсолі, то завод із пересічною продукційністю на 210.000 т соди за рік ошадив би, принаймні, $55,6 \times 210.000 = 116.760$ крб.

Тепер, коли ми будемо нові заводи кальцинованої соди на добування її амоніяковим способом, ця справа надто гостро стоїть. За пляном найближчих років, намічено збудувати нові заводи та поширити старі, так розраховуючи, щоб року 1935 збільшити продукцію соди до 1.450.000 т. З них на нові заводи має припасти 130.000 т, а на поширення старих — 465.000 т. Отже, раціоналізувати очищення розсолу важливо і в нових заводах і в тих, що їх поширюють.

Розв'язати цю справу можна через так зване попереднє очищення розсолу, цебто очищення розсолу від домішок перед тим, як він піде на абсорбцію.

Що технічна думка працює в цьому напрямі вже давно, то маємо багато метод попередньо очищати розсіл. Приміром, іще Schreib наводить кілька пропозицій. Він подає навіть реєстр виданих чотирьох патентів на:

1) очищення содою та вапном з пропозиції Монда (ан. пат. 1874 р.) з витратою 40 кг соди та 10 кг вапна на 4,5 м³ розсолу;

2) очищення содою з нагріванням розсолу та доданням паленого хлорового вапна, коли є чимала пайка заліза (фр. пат. Сольвея 1878 р.);

3) очищення електричним струмом за Коллінсом (амер. пат.);

4) очищення від магнезію натрій-арсенітом (англ. пат. Вігга 1882 р.).

Тепер ми маємо такі більш-менш розроблені в основі в лабораторному масштабі способи очищати розсіл:

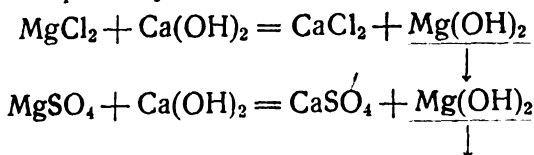
1) кальцинованою содою, 2) ідким натрієм, 3) комбінованим способом (ідким натрієм з наступною карбонізацією), 4) амоніяком та вуглекислим газом, 5) вапняним молоком та амоніяком з вуглекислим газом, 6) вапном із содою, 7) карбонізованою рідиною в суміші з гідрокарбонатом, 8) осадами вакуум-фільтрів з кавстичного заводу, 9) осадом вакуум-фільтрів кавстичного заводу разом із порошком камер з заводів кавстику за Левігом.

За літературними даними, а також за відомостями закордонних консультантів, що перебували в нас, у ПАСШ, приміром, попереднє очищення розсолу на амоніяково-содових заводах роблять переважно содово-вапновим способом.

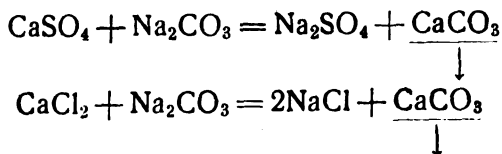
Що вжиток цього способу порівняно простий, а також дуже дешевий, то Хемпроект вирішив завести цю методу очищати розсіл.

Питання це не досить пророблене, і треба в'яснити обставини, а також витратні коефіцієнти на проектування такої устави, то я з пропозиції Хемпроекту лабораторно дослідив вапно-содовий спосіб очищати розсіл.

Суть цього способу така. Коли додати до розсолу вапна в формі вапняного молока або в формі паленого вапна, то магнезій випадає з розсолу за схемою:



Якщо до обробленого таким способом розчину додати соди, то випаде йон Ca^{++} за схемою:



Осадження може бути на 100% з осадженням Mg^{++} , якщо операцію робити з нагріванням. Проте, зробити це важко, бо нагрівати величезні пайки розсолу стало б дуже дорого. Через те доводиться заздалегідь відзначити, що осадження Mg^{++} не буде повне. Проте, осадження, як це видно буде далі, доволі достатне на холоді. Це треба сказати для того, щоб ясно було, що певна пайка осадів, хоч і дуже мала, випаде під час насичення амонієм очищеного без нагрівання розсолу.

Лябораторним дослідом малося вияснити ось що: 1) мінімальну витрату соди та вапна на очищення, 2) максимальний ступінь очищення та 3) перебіг устоювання осадів.

Роботу роблено з розсолем, надісланим із заводу. Склад його (на г в 100 см³) такий: Cl^- —18,80; CaO —0,23; MgO —0,049; SO_4^{--} —0,41.

За першу операцію було донасичення розсолу сіллю в лябораторії. Це роблено через звичайне перемішування розсолу з подрібненою сіллю до насичення, а насичення виявляли з аналізу проб, що їх брали щодня, аж поки добували незмінні результати.

Склад донасиченого розсолу був такий (на г у 100 см³): Cl^- —19,23; Ca^{++} —0,16; Mg^{++} —0,030; SO_4^{--} —0,420; CO_3^{--} —0,81 із солевим складом [на г в л: NaCl —316,21; CaSO_4 —5,24; $\text{Ca(HCO}_3)_2$ —0,20; MgSO_4 —0,63; MgCl_2 —0,67]. Цей розсіл і використовували для всіх спроб.

Очищали цей розсіл так. До 100 см³ відфільтрованого від каламуті розсолу додавали точно визначену пайку вапна і мішанину розмішували мішалкою протягом певного часу (близько 20 хвилин). Після цього додавали певну пайку соди і розмішували далі ще 10 хвилин. Тоді мішалку спиняли і рідину залишали на ніч устоюватися, щоб краще фільтрувалася. На другий день устояну рідину відфільтровували і перші пайки фільтрату відкидали.

РЕЗУЛЬТАТИ СПРОБ НА ОЧИЩАННЯ СЛОВ'ЯНСЬКОГО РОЗ

№№ проб	Д о д а							
	CaO					Na ₂ CO ₃		
	Теоретична пайка	Теоретична пайка + 0,13 з розчинність	Надвишок CaO (на %/о та г/у)	Разом		Теоретична пайка на солі роз-солу	На надвишок CaO	Разом
				100%	50%			
1	0,0756	—	5% 0,0038	0,0794	0,1588	0,5384	0,0072	0,5455
2	.	—
3	.	—
4	.	—
5	.	—
6	.	—
7	.	0,2056	0,0103	0,2159	0,4317	.	0,2655	0,8039
8
9
10
11
12
13	.	—	10% 0,0075	0,0831	0,1662	.	0,0143	0,5527
14	.	—	20% 0,0151	0,0907	0,1814	.	0,0286	0,5670
15	.	—	50% 0,0378	0,1134	0,2268	.	0,0715	0,6099
16	.	—	100% 0,0756	0,1511	0,3022	.	0,1430	0,6814
17	.	0,2056	10% 0,0205	0,2261	0,4522	.	0,2850	0,8234
18	.	.	20% 0,0411	0,2467	0,4934	.	0,3238	0,8622
19	.	.	50% 0,1028	0,3084	0,6168	.	0,4407	0,9791
20	.	.	100% 0,2055	0,4111	0,8222	.	0,6352	1,1736

СОЛУ (ВСІ ОБЧИСЛЕННЯ НА 100 см³ РОЗСОЛУ НА г)

Таблиця 4

№ 0			Результати очищення					Примітка
Na ₂ CO ₃			CaO		MgO			
Надвишок на % та г	Разом		Осад	% очищення	Вага MgP ₂ O ₇	Вага MgO	% очищення	
	100%	13%						
—	0,5455	0,5566	0,0092	95,87	0,0202	0,073	85,27	Початковий
1% 0,0055	0,551	0,5622	0,0072	96,98	0,0182	0,0066	86,69	
2% 0,0109	0,5564	0,5677	0,0048	97,89	0,0164	0,0059	88,11	
3% 0,0164	0,5619	0,5732	0,0024	98,97	0,0134	0,0049	90,13	Уміст у розсолі
4% 0,0218	0,5673	0,5788	0,0018	99,18	0,0188	0,0050	89,91	CaO = 0,2225
5% 0,0273	0,5728	0,5837	0,0014	99,41	0,0127	0,0046	90,73	
—	0,8039	0,8203	Сліди	Майже цілковите очищення	0,0032	0,0012	97,58	MgO = 0,0496 г
1% 0,0080	0,8119	0,8293	•		0,0036	0,0013	97,38	
2% 0,0160	0,8209	0,8376	•		0,0044	0,0016	96,78	
3% 0,0241	0,8289	0,8458	•		0,0030	0,0011	97,78	На 100 см ³ розсолу
4% 0,0321	0,8369	0,8539	•		0,0028	0,0010	97,93	
5% 0,0402	0,8449	0,8621	•		0,0020	0,0007	98,59	
10% 0,0552	0,6079	0,6203	•		0,0122	0,0044	91,11	
• 0,0567	0,6237	0,6353	•		0,0080	0,0029	94,13	
• 0,0610	0,6709	0,6845	•		0,0020	0,0007	98,57	
• 0,0681	0,7495	0,7647	•		0,0008	0,0003	99,39	
• 0,0823	0,9057	0,9242	•	0,0008	0,0003	99,39		
• 0,082	0,9484	0,9677	•	0,0008	0,0003	99,39		
• 0,0979	1,0770	1,0989	•	0,0004	0,0002	99,41		
• 0,1173	1,2909	1,3172	•	Сліди	Сліди	Майже цілковите		

З фільтрату брали певну пайку рідини — очищеного розсолу — і в ній визначали, осаджуючи амоній — оксалатом, пайку йонів Ca^{++} , що залишилися, а пайку йонів Mg^{++} визначали, осаджуючи амоній - фосфатом.

Результати аналізи очищеного розсолу порівнювали до результатів аналізу неочищеного розсолу і з цього висновували відсоток очищення розсолу.

Щодо підрахунку потрібної пайки вапна та соди, то його роблено так. Вапно обчисляли з теоретично потрібної пайки вапна на основні реакції очищення. Як перерахувати на CaO (100%), то це вийде 0,756 г на л.

Пайку соди обчисляли із витрати її на реакції з CaSO_4 , CaCl_2 , що дорівнює на л 5,384 г Na_2CO_3 (100%).

Крім того, додавали ще надвишок реактивів на розчинність їх у розсолі тощо. Потім визначені пайки перерахували на вапно та соду, вживані у спробах, і сурозмірні пайки додавали до 100 см³ розсолу, як зазначено попереду.

Результати спроб наведено в таблиці 4 на стор. 22-23. З таблиці видно, що пайка доданих реактивів змінюється так: соди від 5,57 г до 13,17 г на л, вапна — від 0,79 г до 4,11 г на л. При цьому очищеність дорівнює від 95,87 до 99,41% на Ca^{++} і від 85,27% до 99,41% на Mg^{++} .

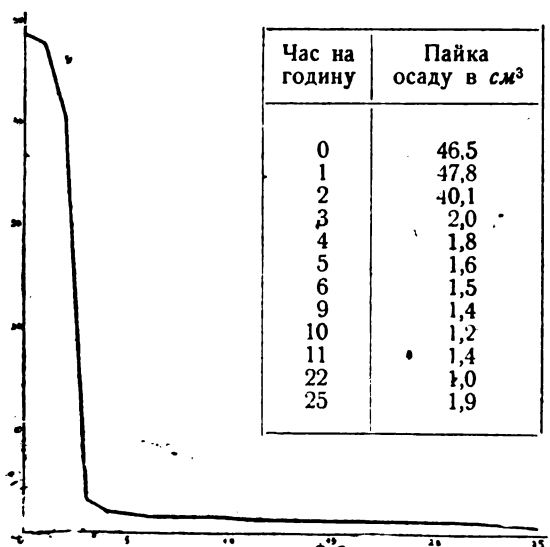
Щоб відповісти на третє питання про перебіг устоювання осадів, ми впорядили спроби з устоюванням. Техніка була така: до 50 см³ розсолу додано сурозмірні пайки вапна та соди, потім усе влило в широкую градуйовану на см³ трубку. Каламуть від солей, що випали, займає спочатку весь об'єм рідини, а потім, як вони осідають, вгорі лишається більш-менш прозорий розчин. За міру устоювання ми вважали вишину стовпа цілком прозорої рідини і таким способом відзначали через певні протяги часу — звичайно через годину — рівень каламутної рідини.

На поданому графіку видно результати трьох спроб, вибраних із низки їх.

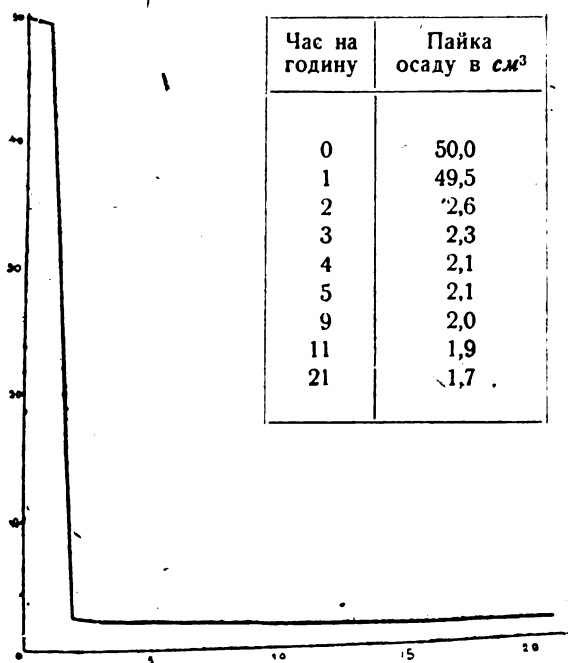
Отже, устоювання кінчиться практично годин за 10.

Описані спроби перевірено в заводському масштабі. Розсолем сповняли дозер, що до нього під час розмішування повітрям додавали вапняного молока та соди. Тут вияснилося, що результати лабораторних дослідів потвердилися, як це видно з доданого балансу заводської спроби № 30, а також із таблиці осадження осадів тієї самої спроби (таблиці 5 та 6).

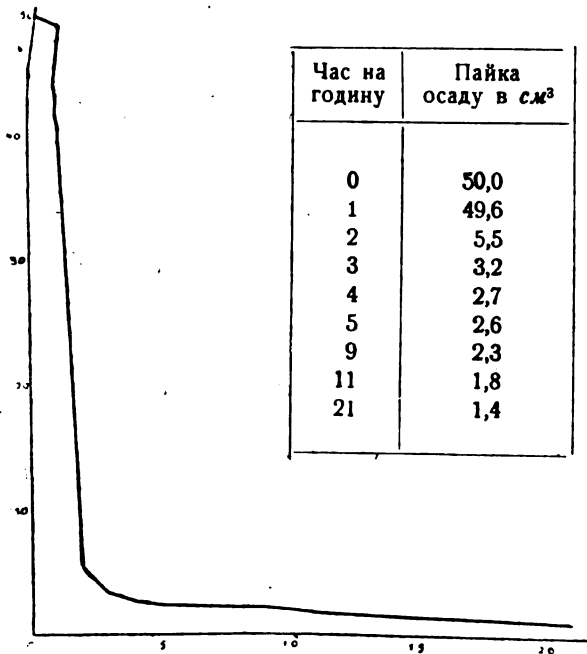
Із балансу видно, що титр розсолу на натрій під час очищення більшає, а через те донасичення стає непотрібне. Отже, вигоди від вапно-содового очищення більшають на вартість донасичення, що дорівнює 30 коп. на тонну соди. Якщо цю частину витрати додати до вартості побіжного очищення, то це очищення стане: 55,6 коп. + 30 коп. = 85,6 коп. на Т.С.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фіг. 3

БАЛЯНС СПРОБНОГО ОЧИЩЕННЯ РОЗСОЛУ

Таблиця 5

Назва	Прибуток					Видаток			
	З сирим розсолом	З вапн. мол.	З калц содою	З реагу-вало	Утвор. від реакції	Сума	З про-ясненим роз-солом	Із шля-мом	Сума
MgCl ₂ . . .	0,750	—	—	0,670	—	0,082	0,082	—	0,082
CaCl ₂ . . .	4,840	—	—	5,517	0,777	0,100	0,100	—	0,100
NaCl . . .	304,5	—	—	—	5,820	310,320	307,74	2,58	310,320
H ₂ O . . .	889,910	2,100	—	—	—	892,010	884,390	7,62	892,010
Ca(OH) ₂ . . .	—	0,698	—	0,698	—	—	—	—	—
NaOH . . .	—	—	—	—	0,195	0,195	0,195	—	0,195
Na ₂ CO ₃ . . .	—	—	5,800	5,530	—	0,270	0,270	—	0,270
CaCO ₃ . . .	—	—	—	—	0,408	0,408	—	0,408	0,408
CaCO ₃ . . .	—	—	—	—	5,214	5,214	—	5,214	5,214
Сума . . .	1200	2,798	5,800	12,414	12,414	128,598	1192,776	15,882	1208,598
Об'єм . . .	1 м ³	0,00228	—	—	—	—	0,99	0,0122	—

Ступінь осадження Ca⁺⁺ — 98%

Mg⁺⁺ — 89%

Концентрація Na⁺ до прояс. — 104,1 н. пол.

„ після „ — 106,0 н. пол.

Таблиця 6

ХІД ПРОЯСНЮВАННЯ РОЗСОЛУ НА ЗАВОДСЬКИХ СПРОБАХ

	Вишина прозорої рідини		
	З 3 - го гранта	З 5 - го гранта	З 7 - го гранта
Спробу брали через			
2 години	1,0	1,0	1,0
3 "	2,5	1,5	1,0
4 "	21,0	1,0	1,0
5 "	43,0	3,0	1,5
6 "	60,0	6,0	1,0
7 "	77,5	12,0	1,0
8 "	70,0	30,0	3,5
9 "	71,5	42,0	7,0
10 "	73,0	47,0	11,0
11 "	73,0	63,0	38,5
12 "	95,0	56,5	41,0
13 "	100,0	80,0	67,0
14 "	100,0	100,0	72,0
15 "	100,0	100,0	100,0

Примітка: цілковите устоювання осаду прирівняно до 100.

Устоювання закінчується через 13—15 годин.

Щодо вартости очищення вапново - содовим способом, то вона складається з:

вартости 6 кг соди 33,0 коп.

з вартости 0,66 кг вапна 0,44 „

Разом близько . . 33,5 коп.

Отже, фактичну вигоду оцінюємо на $85,6 - 33,5 = 52,1$ коп. на Т.С.

Грунтуючись на зазначених спробах (лябораторних та заводських), розроблено проект очисної станції на розсолу очищення вапново - содовим способом для Донсоди на 6.000 м^3 за добу.

Очищають розсіл за проектом спочатку вапняним молоком із титром 220 н. под. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, рівнозначним із 407 г $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Беручи надвишок вапна в 5% проти теоретично обчисленого за реакціями очищення, обчислюємо витратний коефіцієнт вапняного молока $2,3 \text{ л}$ на 1 м^3 розсолу.

Потім додають соди у формі „содорозсолу“, що є суспензія соди в очищеному розсолі із $d = 1,45$. Витратний сучинником суспензії $= 16,75$ л. Отже, разом витрачають 16,98 кг очищеного розсолу та 7,3 кг соди на 1 м³ розсолу.

Очищати розсіл мають у ряді устійних резервуарів, з мішалками, призначеними на забезпечення нормального режиму очищення. На практиці ми матимемо такі відміни рідин:

- 1) сирий розсіл
- 2) півчистий — каламутний розсіл
- 3) чистий розсіл
- 4) осади.

Добутий розсіл перепускають із устійника в резервуар, де він, звільнившись від каламуті, вертається до устійного резервуару під час наступної операції.

Коли режим роботи буде усталений, то розсіл очищатиметься таким порядком (див. рис. 4). У черговий устійний резервуар відосереднім смоком (8) насомоковують півчистого розсолу з резервуару, півчистого розсолу (3). Півчистий розсіл пайкою 23 м³ іде до устійного резервуару через трубопровід, що відводить осад. Пережмнувши вентилі, тим самим відосереднім смоком насомоковують 454 м³ сирого розсолу.

Насомоковувати сирий розсіл перестають, коли рівень рідини в устійнику доходить 7,5 м заввишки.

На кінець насомоковування сирого розсолу пускають у рух мішалку устійного резервуару і відосереднім смоком (9) насомоковують близько 1,04 м³ вапняного молока з резервуару вапняного молока (5).

На насомоковування півчистого розсолу, сирого розсолу та вапняного молока потрібно 50 хвилин. Потім протягом 10 хвилин насомоковують відосереднім смоком (9) 7,6 м³ содової суспензії.

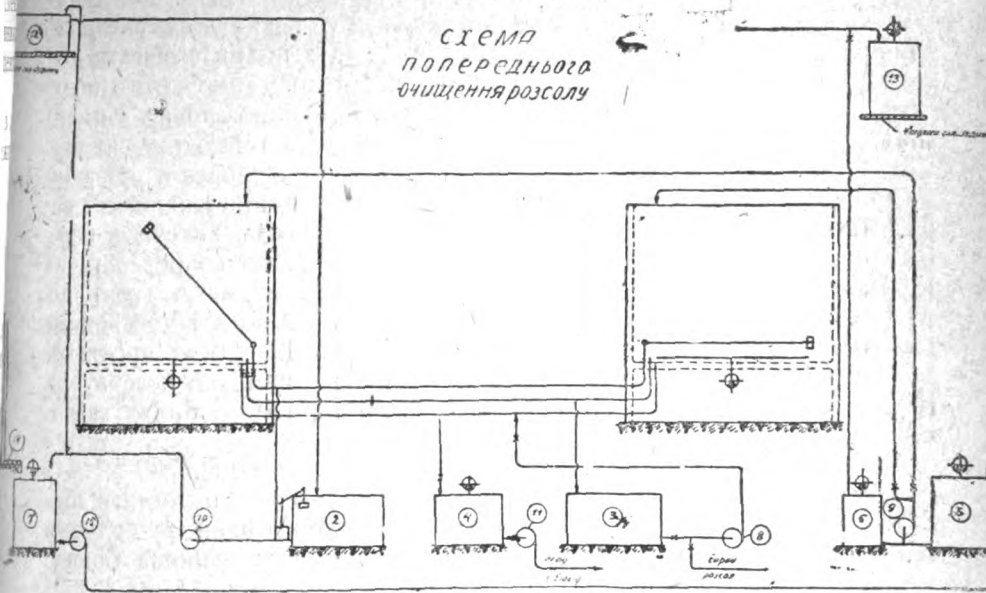
З моменту, як скінчено насомоковування содової суспензії, мішалка устійного резервуару перемішує рідину далі протягом 30 хвилин, а після цього мішанину в резервуарі лишають на 10 годин устоюватися.

Обчислюючи апаратуру, вважають, що після устоювання шар чистого розсолу дорівнюватиме $101 + 6964 = 7065$ мм, шар добутого розсолу — 364 мм і шар осаду — 265 мм.

Щоб контролювати хід прояснення та визначати рівень проясненого розсолу на вишині устійного резервуару, уставляємо 4 пробні грантики, розміщені від дна резервуару заввишки на 600 мм, 800 мм, 1000 мм та 3000 мм.

Визначивши рівень проясненого розсолу, відкривають грант до колектора очищеного розсолу та починають висмоковувати очищений розсіл відосереднім смоком (10) на сьому підлогу головного будинка кальцинувального цеху в напірний бак розсолу призначеного на абсорбцію. Скінчивши висмоковування розсолу, що на нього тратиться 1 год. 45 хв., закривають грант до

СХЕМА
попереднього
очищення розсолу



№	НАЗВА	Число	Матеріал	№	НАЗВА	Число	Матеріал
1	Устійний резервуар з мішалкою	8	Зал. бетон	9	Відосередній смок вапн. молока та сод. суспенз.	2	
2	Вирівняльний резервуар . . .	1	Бетон	10	Відосередній смок очищеного розсолу	2	
3	Резервуар півчистого розсолу	1	.	11	Відосередній смок на осаді	2	
4	Резервуар осадів з мішалкою . .	1	Залізо	12	Напірний бак розсолу	1	
5	Резервуар вапняного молока з мішалкою . .	1	.	13	Мішалка вапняного молока .	1	
6	Резервуар содової суспензії з мішалкою . .	1	.	14	Шнек на засипання соди . .	1	
7	Мішалка на виготовлення содової суспензії	1	.	15	Відосередній смок содов. суспенз.	1	
8	Відосередній смок півчистого та сирого розсолу	2	.				

Фиг. 4

колектора очищеного розсолу і відкривають грант до колектора півчистого розсолу, цебто півчистий розсіл починає збігати до резервуара півчистого розсолу (3). На збігання півчистого розсолу потрібно 25 хвилин. Одночасно, як тільки почне збігати півчистий розсіл із першого устійника, відкривають грант від другого устійника до колектора очищеного розсолу. Маючи вирівняльний резервуар, можна подавати очищений розсіл на виробництво безупинно. Коли півчистий розсіл витече з першого устійника, то грант до колектора півчистого розсолу закривають, відкривають грант до колектора осадів і грант до резервуара осадів. З останнього резервуара осад відосереднім смоком (11) висмоковують, як відхід. Витікає осад протягом 15 хвилин. Коли осад витік, закривають грант до резервуара осадів і починають знову наладовувати перший устійник зазначеним попереду порядком.

Із сказаного висновуємо й схему очисного відділу.

Отже, з лабораторних та заводських спроб маємо достатні підстави, щоб завести попереднє очищення розсолу вапново-содовим способом у практиці всіх амоніяково-содових заводів Союзу.

В роботі взяли участь інж. Фундер та інж. Ляхович.

Надійшло до редакції
2/II 1932 р.

Zusammenfassung

I. Natürliche und künstlich aus festem Kochsalz hergestellte Solen enthalten Verunreinigungen, hauptsächlich Sulfate und Chloride des Kalziums und Magnesiums, in der Menge von 1,5 bis 5 d. n. Hierbei werden Solenanalysen einer Reihe Sodafabriken angegeben.

II. Um aus diesen Solen hochwertige kalzinierte Soda nach dem Solvay-Verfahren herzustellen, müssen die Verunreinigungen entfernt werden.

III. Die Reinigung der Sole von den in Abl. II angeführten Verbindungen geschieht gewöhnlich während der Absorption des Ammoniak, wobei dieselben sich hauptsächlich in Form von Niederschlägen des CaCO_3 und Mg(OH)_2 befinden.

IV. Die Trennung der Niederschläge von der ammoniakalischer Sole geschieht durch Dekantation; der getrennte Niederschlag wird zur Destillation gebracht um den in der mitgerissenen Sole enthaltenen Ammoniak zu regenerieren. Das ist aber mit Dampf- und Kalkverbrauch verbunden; gleichzeitig wird der Grad der Umsetzung des NaCl vermindert.

V. Wir haben die Vorreinigung der Sole nach dem Kalk-Soda Verfahren durchgeführt; nach diesem Verfahren wird das Magnesium durch Kalkmilch als Mg(OH)_2 und das Kalzium durch Soda als CaCO_3 gefällt. Das Fällen ist ein Kaltverfahren.

VI. Der Kalkverbrauch beträgt — 2,3 Liter Kalkmilch pro 1 m³ der Sole, der Sodaverbrauch — etwa 7,3 kg pro 1 m³ der Sole, wobei-

90% der in der Sole enthaltenen Magnesium- und Kalziumverbindungen entfernt werden. Der Niederschlag wird nach Verlauf von 10 Stunden mittels Dekantation leicht von der Sole getrennt.

VII. Die Laboratoriumsversuche wurden auf der Sodafabrik im Donetzgebiet geprüft. Die erhaltenen Daten stehen völlig mit den durch Laboratoriumsversuche ermittelten im Einklang — wie im Sinne der Verbrauchskoeffiziente, so auch im Sinne des Reinigungsgrades und der Schnelligkeit der Trennung des Niederschlages.

VIII. Durch dieses Verfahren wird einer Fabrik mit der Jahresproduktion von 200.000 t Soda — 105.000 Rubel jährlich erspart.

IX. Anbei ist eine — Schema der Apparaturanordnung für Vorreinigung der Sole nach dem Kalk - Soda verfahren gegeben.

ОЧИСТКА РАССОЛА ДЛЯ СОДОВО - АММИАЧНЫХ ЗАВОДОВ

М. И. Некрич

Реферат

I. Естественные и искусственно приготовленные растворы соли содержат примеси в виде, главным образом, сернокислых и хлористых солей магния и кальция в количестве от 1,5 до 5 норм. делений.

II. Для получения из этих рассолов высококачественной кальцинированной соды аммиачным способом необходимо очистить рассол от этих примесей.

III. Очистка рассола, служащего для производства соды аммиачным способом, от солей Ca и Mg производится обычно во время процесса абсорбции аммиака, причем эти соли находятся, главным образом, в осадке в виде CaCO_3 и Mg(OH)_2 .

IV. Отделение осадков производится отстаиванием; осадки отправляются на регенерацию NH_3 из них, что сопряжено с потерей NH_3 , расходом пара и извести и уменьшением к. исп. NaCl .

V. Нами разработан метод предварительной очистки рассола до поступления в завод известково - содовым способом, по которому соли магния осаждаются в виде Mg(OH)_2 известковым молоком, а соли кальция — содой. Осаждение ведется на холоду.

VI. Расход извести 2,3 л молока на м^3 рассола. Расход соды 7,3 кг на м^3 рассола при 90% очистки от солей магния и солей кальция. Осадок легко отделяется декантацией по прошествии 10 часов.

VII. Лабораторные опыты проверены на Донецком содовом заводе в опытных дозах, причем полученные цифры подтвердили лабораторные опыты как в смысле расходных коэффициентов реактивов, так и в смысле % очистки и скорости отделения осадка.

VIII. Экономия на ТС на заводе в 200.000 т. составит ежегодно 105.000 рублей.

ГІДРОГЕНІЗАЦІЯ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК

Г. М. Мах та В. Н. Хаджінов

(З лабораторії великих тисків Українського вугле-хімічного науково-дослідного інституту в Харкові)

Бергінізація о-діфенілен-оксиду

Проблему зрідження вугілля та добування з нього рідкого палива на сьогодні не можна ще вважати за цілком розв'язану — принаймні, настільки, щоб добувані через гідрування рідкі речовини змогли стати за продукти, що заступають нафту, газ або бензину і що разом із тим були б економічно вигідні. Розв'язати цю проблему — це значить насамперед вивчити якнайповніше природу самого вугілля та реагування окремих речовин, добуваних з нього, та продуктів його дистиляції в процесах гідрування.

Наприкінці 1930 р. лабораторія великих тисків, взявшись до цієї справи, під керівництвом проф. Н. А. Орлова почала вивчати цілий ряд супутників важкої олії за обставин описаної попереду реакції. Автори цих рядків зокрема вивчали реагування діфенілен-оксиду ($C_6H_4-O-C_6H_4$) під час гідрування його

за описаних далі обставин.

Виготовлення діфенілен-оксиду

Продукту цього, що його рідко знаходимо на хімічному ринку, у нас не було. Отже, щоб добути його стільки, скільки треба на кілька спроб (близько 500 г), довелося вдатися до синтези.

Із дуже убогої літератури про це питання (Lieb. Annal. 1891) ми могли добути небагато числових даних. Отже, методику процесу довелося розробити самим.

Виготовляють діфенілен-оксид загалом так: 1 кг кристалічного фенолю на 1,5 кг олив'яної глейти змішують у залізній короткоший колбі місткістю на 3,5 л; до колби долучають обернений водяний охолодник, переносять на олійний ogrivnyk із температурою 150—160° і нагрівають протягом 8—9 годин. Потім охолодник віднімають і заміняють його на коротку насадку з однією кулькою та термометром і в такій формі суміш переганяють на голому вогні. Спочатку переганяють, користаючи з водяного лібіхівського охолодника. З температурою 100° пе-

регняється вода, а потім, коли вона переженеться, і збільшиться температура,—спочатку йде феноль у суміші з водою, потім чистий (надмірний, незреагований) феноль. З температурою 180° обгортку охолодника віднімають і далі переганяють з повітряним охолодженням. Фракція від 185° до 295° є ароматична із своєрідним запахом рідина, що в приймищі застигає на світложовту кристалічну масу. Щоб відділити з неї надвишок вільного фенолю, розтоплену масу збовтують із 10-відсотковим розчином їдкою натрію. Тверду остачу після промивання водою та відділення луку відсисають, висушують у температурі 50° і 2—3 рази перекристалізують із спирту. Цим способом виготовлений препарат є білястий кристалічний порошок, а через його сублимацію добувають сніжно-білі лускаті шовковисті кристали з точкою топлення 87° і точкою кипіння 288°.

Добутий діфенілен-оксид і взято за матеріал на бергінізацію в описаних далі трьох спробах. За каталізатори вживано молібденові сполуки, виготовлені в нашій лабораторії способом, що має бути за тему спеціального повідомлення: молібден VI-сульфід та молібден — VI оксид.

Експериментальна частина

Бергінізація № 1. Вихідний матеріал: 140 г діфенілен-оксиду; каталізатор — 7 г молібден — VI сульфід.

Початковий тиск водню — 100 атм.

Час попереднього підігрівання — 1 год. 15 хв.

Максимальний тиск — 206 атм.

Залишковий тиск — 45 атм.

Максимальна температура — 470°.

Тривалість спроби — 4 год. 15 хв.

Ємність автоклава — 2,7 л.

Конструкція автоклава: поземний, обертовий, без мішалки, з газовим ogrівником.

Максимальний тиск, досягнутий у даній спробі, припадав на 360°, а після цього тиск почав рівномірно спадати, хоч температуру збільшували далі і максимум її, як уже сказано, довели до 470°.

Як результат, евакуйовано 133 г рідкого бергінізату, а це дорівнює 95% вихідного продукту. Із зазначеної пайки 12 г припадає на воду, що в неї перейшло 80% зв'язаного у вихідному продукті кисню. Після зневоднювання прожареним натрій-сульфатом добуто 120 г масляної світлорожевої рідини, що злегка опалесціє, з неутральною реакцією і питомою вагою

за $\frac{18^\circ}{18^\circ} = 0,9007$. Запах бензинобензолевий. Само собою зрозуміло,

що газів — причинників залишкового тиску в бомбі — у кожній із трьох спроб досліджено. Дані цієї аналізи вміщено далі у зведених таблиці.

Щоб визначити в добутому бергінізаті фенолі, вжито спочатку виявної реакції Хандена (з нітроанліном) — нею виявлено сліди фенолю. Щоб відділити їх, об'єкт звичайним способом оброблено лугом, розкладено кислотою і екстраговано етером. Після випаровування етеру добуто осад із гострим запахом фенолю — пайку, близьку $0,3\frac{0}{10}$ від вихідної речовини.

Ради контролі феноль перевірено на бромову воду і означено, як трибромфеноль. За дальшою операцією бергінізат розігнано на фракції. На переганяння взято 90 см^3 . Добуто: 1) в границях $65^\circ - 75^\circ - 25 \text{ см}^3$ безколірної движкої рідини з запахом бензини; 2) з температурою $75^\circ - 120^\circ - 30 \text{ см}^3$ безколірної рідини з запахом бензолу; 3) з температурою $120 - 258^\circ - 25 \text{ см}^3$ жовтяної рідини з неприємним запахом, подібним до бензинного; 4) з температурою $258^\circ - 280^\circ - 6,5 \text{ г}$ твердого конденсату з ароматичним запахом. Остача: 2 г бурої густенької рідини з гострим неприємним запахом.

На цьому розгін спинили, бо передбачали можливість добути більш-менш однакові результати після другої спроби. В ній відмінено тільки температурні обставини, і через те добути фракції можна було обробляти разом. З цих міркувань ми опишімо тут другу спробу.

Бергінізація № 2. Вихідний матеріал — 150 г діфенілен-оксиду.

Каталізатор — $7,5 \text{ г}$ молібден VI-сульфіду.

Початковий тиск водню — 100 атм .

Час попереднього підігрівання — 40 хвили .

Максимальний тиск — 200 атм .

Залишковий тиск — 40 атм .

Температурний інтервал — $400 - 410^\circ$.

Тривалість спроби — 4 год .

Ємність автоклава та сама (див. попереду).

Конструкція „ „ „ „ „ „

Максимального тиску досягли з температурсю 330° . Добутий бергінізат була ароматична рідина з переважним запахом бензолу, світлозелена на колір, у грубих шарах опалісцювала, с питомою вагою $\frac{18^\circ}{18^\circ} = 0,96$, з неутральною реакцією, пайкою

145 г або $98,6\%$ від вихідного матеріалу. Води виявлено 13 г , або близьку $80,1\%$ зв'язаного кисню. Зневоднювали бергінізат та визначали в ньому фенолі (з тим самим результатом) — тими самими методами (див. спробу 1). На переганяння взято 107 см^3 , поділених на такі фракції: 1) з температурою $70^\circ - 99^\circ$ добуто 49 см^3 безколірної движкої рідини з бензолевим запахом. Після цього перегону не з'являлося до 165° ; 2) з температурою $165^\circ - 230^\circ$ добуто 33 см^3 жовтяної рідини з гострим невизначеним запахом; 3) з температурою $230^\circ - 260^\circ - 7,5 \text{ см}^3$ жовтяної рідини з тим самим запахом; після цього став переганятися кон-

денсат, що застигав у перегінній трубці пайкою 8 г кремowego кольору з неприємним запахом. Остача—3,5 г густої бурої рідини.

Отже, хоч бергнізати першої та другої спроби, а також продукти першого розганяння їх різнилися один від одного, проте, вважаючи на чималий збіг із даними другого фракціонованого переганяння, ми мали підставу далі їх обробляти сумісно.

Фракціоноване переганяння

Із спроби першої. Фракції № 1 та 2 (65° — 75° та 75° — 120°) змішано і розігнано, користаючи з дефлегматора. Добуто:

- а) в границях 67° — 78° — 30 см^3 безколірної рідини з бензинно-бензолевим запахом;
- б) з температурою 78° — 80° — 10 см^3 безколірної рідини з субензолевим запахом; потім до 87° флегми не з'являлося;
- в) з температурою 87° — 96° — 9 см^3 однакової на зверхні ознаки рідини.

Остача—близько 2 см^3 світлорудої рідини.

Із спроби третьої. Фракцію № 1 (70° — 99°) теж розігнано і добуто:

- а) з температурою 56° — 67° — 35 см^3 безколірної з бензинно-бензолевим запахом рідини.
 - б) з температурою 78° — 84° — 9 см^3 майже однакової рідини.
- Остача— 1 см^3 жовтявої рідини з пригорілим запахом.

Отже, ґрунтуючись на подібності в тільки-що описаних даних, фракції „а“ з першої спроби та „а“ з II-ої спроби змішано пайкою 65 г. Питома вага суміші з $\frac{18^{\circ}}{18^{\circ}} = 0,7943$.

Щоб виділити з цієї фракції ароматичні та ненасичені вуглеводні, суміш просульфовано димучою сульфатовою кислотою, що вибрала 78% ; решту 22% , цебто $14,5 \text{ см}^3$ слід залічити до гідрованих продуктів (нафтенів). Цю решту рідини після промивання лугом та водою і певного просушування ($d \frac{18^{\circ}}{18^{\circ}} = 0,7679$)

перегнано. З неї від 72° — 75° перегналося— $1,5 \text{ см}^3$, а від 75° — 80° — 11 см^3 ; разом $12,5 \text{ см}^3$. Остача— 2 см^3 , що її, як занадто малу, далі не досліджували. Продукт переганяння ($12,5 \text{ см}^3$) означають такі властивості: $d \frac{18^{\circ}}{18^{\circ}} = 0,7564$; $n \frac{18^{\circ}}{D} = 1,60$.

Вважаючи на ці дані, можна припустити тут уміст метилцикльопентану та цикльогексану, що їх індивідуалізувати, на жаль, не пощастило.

В дальшій роботі досліджували вищі фракції першої та другої спроби, а саме: продукти фракціонованого переганяння, добути в границях 78° — 80° (перша спроба) та 78° — 84° (друга спроба). Коли їх змішали пайкою 15 см^3 , то виявилось, що

в них $d_{18^\circ}^{18^\circ} = 0,7988$. В цій суміші можна було припускати вміст бензолу; те що з неї одержано похідне — днітробензол це й потверджує. У добутого продукту після повторної кристалізації виявлено точку топлення $89^\circ - 90^\circ$, цебто таку, як у шуканої речовини. Для контролю продукт змішано із запевне чистим днітро-бензолом, і точка топлення за новим випробуванням не змінилася.

Дальший етап роботи — це дослідження вищих фракцій фракціонування, добутих в межах $120^\circ - 258^\circ$ (перша спроба) та $165^\circ - 260^\circ$ (друга спроба). Сполучивши їх пайкою 65 см^3 , розігнано цю пайку знову. Тут від 140° до 240° перегналося 57 см^3 , а коли нагрівали далі, пішов твердий конденсат темного кольору — як видно, продукт осмолення з домішкою дифенілен-оксиду. Цю остачу далі вже не обробляли, а рідку фракцію (57 см^3) дослідили так. Насамперед треба було вяснити, чи нема в ній кумарону. Для цього певну частину рідини випробувано пікратовою кислотою: пікрату, проте, не утворилося і через те питання розв'язане було негативно. Тоді остачу рідини пайкою 46 см^3 просульфовано звичайним способом, щоб відділити ароматичні та ненасичені вуглеводні та ізолювати гідроароматичні. Після відмивання добуто 15 см^3 ($32,5^\circ$) рідини з питомою вагою $0,8626$ (із 18°).

Розігнавши цей продукт, добуто:

від $175^\circ - 220^\circ - 3,5 \text{ см}^3$ і від 220° до $225^\circ - 8,0 \text{ см}^3$.

У фракції $220^\circ - 225^\circ$ через випробування виявлено: $d_{18^\circ}^{18^\circ} = 0,8655$; $n_D^{18^\circ} = 1,4695$.

З цих даних можна з достатньою ймовірністю вважати речовину за дициклогексил $\langle \text{CH} - \text{CH} \rangle$, що про нього за Бальштайном відомі такі константи:

$$Kp - 227^\circ; d_{0^\circ}^{20^\circ} = 0,8644; \frac{n}{D} = 1,4777$$

Ще ближчі дані добуто, коли цю фракцію розігнано знову. Вона цілком перегналася поміж 223° та 227° , і $n_D^{18^\circ}$ її, як виявлено, тенер — $1,4720$.

Пітим досліджено твердий конденсат з обох спроб, щоб виявити його природу: як виявлялось, продукт був дифенілен-оксид. Виявивши в основі від бергнізмії ми вважали за можливе скінчити на цьому аналізу продуктів першої та другої спроби.

У дальшій роботі досліджували бергнізмії № 3

Бергінізація № 3. Вихідний матеріал: 135 г дифеніленоксиду.

Каталізатор — 7 г молібден VI-оксиду (MoO_3) на пемзі.

Початковий тиск водню — 100 атм.

Час попереднього підгрівання — 2 години.

Температурний інтервал — $450^\circ - 465^\circ$.

Максимальний тиск — 250 атм.

Залишок вий тиск — 65 атм.

Тривалість спроби — 4 год.

Конструкція автокла а: та сама (див. попередю).

Ємність

Добутий пайкою 115 г бергінізат (85% вихідного матеріалу) була блакитна рідина, що опалесціувала, з умістом близько 7 г води або 48,4% зв'язаного кисню. Масна движка рідина відзначалася виразним запахом, незреагованого дифеніленоксиду.

Пігома вага зневодненого продукту із $\frac{18^\circ}{18^\circ} = 0,9659$.

Від заморожування з рідини випадає твердий кристалічний осад.

Випробування на феноля зроблено описаною попередю методю з тими самими результатами. Дальша операція — це фракціоноване переганяння. Для цього вжито 81 $см^3$ рідини. Перша фракція з'явилася із 60° і далі: 1) від 60° до 82° — 24 $см^3$ безколірної рідини з бензолевим запахом, до 120° флегми не з'являлося; 2) від 120° до 250° — 27 $см^3$ безколірної рідини з гострим переважним запахом гасу; 3) від 250° до 280° — 24,3 г твердого конденсату, білого на колір з запахом дифеніленоксиду, але почасти замаскованого через попередню фракцію.

Остача — 3,5 г жовтобурої твердої маси.

Фракцію (1) $60^\circ - 82^\circ$ знову розігнано і: а) від $55^\circ - 76^\circ$ добуто 15,5 $см^3$ рідини бензиннобензолевого запаху та б) від $76^\circ - 82^\circ$ — 4 $см^3$ дистиляту з запахом бензолу.

Остача — 2 $см^3$ жовтвявої рідини з пригорілим невизначеним запахом.

Фракцію (а) $55^\circ - 76^\circ$, що її було 15,5 $см^3$, щоб відділити ненасичені сполуки, просульфовано H_2SO_4 з пит. вагою 1,84; результат — 12,5% вбирання. Погім оброблено димучю H_2SO_4 із 6% SO_2 , щоб відділити ароматики; результат — 60% вбирання. Решту 4,5 $см^3$ не просульфованого продукту слід залчити до нафтенів.

Фракцію (б) $76^\circ - 82^\circ$ звичайним способом пронітровано, щоб добути похідне бензолу у формі динітросполуки. Цього й досягнути певними константами потвердили і дове и цим уміст бензолу.

У фракції $120^\circ - 250^\circ$ можн було зап дозріти вмст ку а пону. Пр те, добути з неї пкрат піля оброблення амоніяком ті перегна ня до утого продукту з водяню парою достатньою результату не дав, а це є негативна відповідь на поставлена

питання. Тимчасом утворений пікрат, як потім доведено,— то була сполука діфенілен-оксиду. Отже, результати третьої спроби виразно означають, що напрямок реакції з домішкою MoO_3 відмінний від напрямку з MoS_3 і разом із тим визначають властивості цих сполук, як каталізаторів (про це далі).

Наприкінці подаємо зведення газової аналізи всіх трьох спроб:

Складники	Спроба 1	Спроба 2	Спроба 3
CO_2	—	—	—
Ненасич.	—	—	—
O_2	1,5%	1,2%	1,4%
CO	—	—	—
H_2	88,0%	97,0%	86,0%
CH_4	1%	0,5%	8,4%
C_2H_6	2%	1,8%	—

Висновок

Роботами В. Н. Іпатьєва та Н. А. Орлова доведено, що діфенілен-оксид є дуже тривка сполука: вона не розщеплюється й не змінюється навіть після десятигодинного нагрівання із залізо-алюмінійним каталізатором у температурі 440° — 465° (див. Ж. Р. Ф. Х. О., т. 61 — 1929 р. стор. 1299). Що вибір того чи того каталізатора (як і спосіб його виготовляти), є присутній чинник і в ньому може позначитися на всій спробі, пришвидшуючи реакцію та спрямовуючи її в певний бік,— це вже є річ загально визнана. В нашій роботі ми маємо часткову ілюстрацію цього твердження: діфенілен-оксид, такий тривкий в інших випадках, уже не може за обставин бергнізації видержати специфічне діяння молібденового каталізатору. Подібний ефект виявили й інші автори, що працювали рівнобіжно з нами під керівництвом Н. А. Орлова (Е. І. Прокопєць та І. І. Еру) над бергнізацією другої надзвичайно тривкої сполуки: карбазолу. Отже, молібден не є надзвичайно активний каталізатор. Проте, не всі його сполуки однаково придатні на кожен даний випадок: за ілюстрацію може правити різниця в результатах поміж першою й другою спробою, де вжито молібден VI-сульфіду, та третьою спробою, що в ній узято молібден VI-оксид.

Отже, з результатів бачимо:

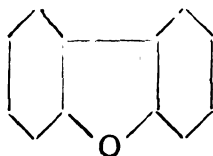
1) У 1-й та 2-й спробі хоч різниця в температурах була чимала: 470° в першій і 410° у другій,— добуток бергнізату був той самий: 95 — 98% .

2) Через більшу температуру в першій спробі менше вийшло твердого конденсату: 6,5 г проти 8 г у другій спробі.

3) Коли взяти до уваги, що в залишкових газах першої та другої спроби вміст водню дорівнював близько 90%, то можна констатувати майже цілковитий брак газування; у третій спробі явище це вже робиться помітне, а це, зрозуміла річ, треба пояснити неповністю бергінізаційного процесу в зв'язку з властивостями молібден VI-оксиду, як каталізатора.

4) Порівнявши хід реакції та її напрямок у перших двох спробах, де, як уже сказано, за каталізатор правив молібден VI-сульфід MoS_3 , до спроби № 3, зробленої з домішкою молібден VI-оксиду MoO_3 , наочно бачимо переваги першої сполуки, як надзвичайно активного гідрувального та розщепного каталізатора. Це видно на низці чинників: залишковий тиск (у перших двох спробах 45 та 40 атмосфер і 65 атм. у третій), добуток бергінізації (95% та 98,8% проти 85%), пайка зв'язаного кисню (80% та 80,2% проти 48,4%), пайка незреагованої речовини, добутої у формі твердого конденсату через фракціоноване переганяння з вищих фракцій (4,07% та 5,3% проти 18%), наявність гідрованих циклічних сполук у продуктах реакції першої та другої спроби.

5) Молекула вихідної речовини розколюється, як видно, від порушення зв'язку поміж ядрами через відщеплення кисню:



6) Як результат реакції, утворюється:

а) у перших двох спробах: невелика пайка фенолів, бензол, ароматичні та ненасичені сполуки, нафтени (дицикльогексил) та згодом метилцикльопентан та цикльогексан;

б) у третій спробі: невелика пайка фенолю, бензол, ненасичені ароматичні вуглеводні та нафтени;

в) у всіх трьох спробах—вода та продукти полімеризації.

Висловлюємо щиру подяку проф. Н. А. Орлову за цінне керівництво.

Надійшло до Редакції
26/II 1932 р.

Zusammenfassung

G. Mach u. W. Chadunow.

Berginisation des Diphenylen-Oxydes. Bei der Berginisation des Diphenylen-Oxydes innerhalb 4 Stunden in Anwesenheit von Katalysator— MoS_3 bei 450—470° gewinnt man flüssige Produkte in einer

Menge von 95% des Ausgangsmaterials; dieselben Erfolgsgewinnt man bei einer niedrigeren Temperatur von 400—410°.

Bei der Anwendung von MoO_3 als Katalysator geht die Umwandlung bei 450—455° nicht so vollständig.

Der Ausgangsprodukt wandelt sich auf 45% um.

Der fluessige Berginisattel stellt ein Gemisch von Benzol, Methylcyklopentan, Zyklohexan, bizyklischen Naphtenen und Dezyklohexil dar.

Eine kleine Menge von Phenolen (0,3%) und hoeheren aromatischen Kohlenwasserstoffen loest sich in Schwefelsaure.

Відповід. редактор *Н. А. Валяшко*.

Техн. редактор. *С. Д. Білокінь*.

Здано до друку 29/VI 1932 р. Підписано до друку 23/VIII 1932 р. Формат паперу 62 × 88 сант. Вага 1 метр. степи 38 кілогр. Паперових арк. в 1 прим. 3 $\frac{1}{4}$. Друк. аркушів 6 $\frac{1}{2}$. Друк. знак. в 1 папер. арк. 98.000.

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

Том VII

1932 рік

Кн. 2

ГІДРУВАННЯ НАФТАЛІНУ

А. М. Подов

(Український інститут прикладної хемії)

Попереднє повідомлення

Роботи в справі гідрування нафталіну від перших дослідів над перетворенням кількох грамів нафталіну на рідкий вуглеводень до з'явлення виробництва тетраліну та декаліну десятками тисяч тонн слід поділити на 3 групи:

1. Гідрували нафталін воднем *in statu nascendi*, що утворюється від витиснення його металом або через дисоціацію речовини (спирт + натрій, йодидна кислота).

2. Гідрували через молекулярний водень каталітичним способом, не обробляючи нафталіну, щоб відділити контактіві отрути.

3. Гідрували молекулярним воднем та каталітичним способом, але з попереднім очищенням нафталіну.

Перша група робіт

Основні роботи першої групи—це робота *Бертельо*¹ та *Бамбергер*².

Бертельо добуває мішанину продуктів—дигідронафталіну та тетрагідронафталіну—після десятигодинного нагрівання нафталіну з йодидною кислотою у скляній трубці з 280° та із стократним надвишком кислоти.

Бамбергер добув дигідронафталін, діючи натрієм на кип'ячий розчин нафталіну в етиловому спирті. Якщо етиловий спирт замінити на аміловий, то тим самим способом можна добути тетрагідронафталін.

¹ Bull. soc. chim. 9. 288 (1868)

² Ber. d. d. chem. Ges. 20.1750 (1887)

Розвиваючи методу *Бамбергера*, німецька фірма *Elberfelder-Fabrik* заявила патент¹ на добування тетраліну без ужитку амілового алькоголю. 96 част. нафталіну заздалегідь розчиняють у 800 час. сольвентнафти, а потім розробляють 140 част. металічного натрію і 300 част. етил-алькоголю.

*Закс*² добуває тетралін, діючи на нафталін натрій-амідом, *Лебо* та *Пікон*³ добувають той самий продукт, діючи рідким амоніаком та металевим натрієм.

Експерименти *Бертелльо* пізніше продовжив *Вреден*,⁴ що добуває продукт з найвищим ступенем гідрування $C_{10}H_{20}$, названий гексагідроцимоль. Далі *Бейер*⁵ гідрував нафталін до тетрагідронафталіну, вживаючи фосфоній-йодиду, *Гребе*⁶—фосфору та йодидної кислоти. *Агрестіні*,⁷ повторюючи спроби *Гребе*, виділив новий продукт—гексагідронафталін $C_{10}H_{14}$.

*Вреден*⁸, працюючи з йодидною кислотою та фосфором у 260° протягом 36 годин, добув декагідронафталін. *Рос*⁹ мав той самий результат у 210°, нагріваючи протягом 4 день.

Друга група робіт

Жодна з відзначених робіт не відкрила виробничих перспектив гідрування. Великий ступінь уперед—це гідрування нафталіну каталітичним способом, як це зробили *Сабатьє* та *Сендерен*¹⁰, що вперше вжили на це молекулярного водню, працюючи з відкритою трубкою.

Гідруючи паруватий нафталін в 200°, вони добули тетрагідронафталін. *Леру*¹¹ працюючи методою *Сабатьє* в 160°, добув декагідронафталін.

Року 1907 *Іпательєв*¹² гідрує нафталін до тетраліну в автоклаві під тиском 180 атм. та в температурі 260° протягом 24 годин, вживаючи за каталізатор нікельIII-оксид. Щоб добути декаліл, треба гідрувати тетралін протягом 12 годин.

Вживаючи молекулярного водню разом із каталітичною методою, дуже спрощено завдання гідрувати нафталін. Проте, цілком його не розв'язано через те, що діяння каталізатору тамується від затруєння його контактними „отрутами“, примішаними до нафталіну.

¹ Zusatzpatentanmeldung A. 216620

² Ber. der. deut. ch. Ges. 99. 3013 (1908)

³ Comt. rend. 158. (1514)

⁴ Die Lieb. Ann. 187. 166 (1887)

⁵ Lieb. Ann. 155. 276

⁶ Ber. d. d. ch. Ges. 5. 678 (1872)

⁷ Gaz. chim. ital. XII. 495

⁸ Журн. Р.Ф.Х.О. 8. 149

⁹ The Analyst 31. 248 (1912)

¹⁰ Comt. rend. 132. 1237 (1901)

¹¹ Comt. rend. 139. 672 (1904)

¹² Ber. d. d. chem. Ges. 40. 1286 (1907)

Третя група робіт

Перші спроби запобігти отруєння каталізатору зробили *Вільштеттер, Гамт та Кінг*¹. Вони перекристалізували нафталін з різних розчинників до 12 разів перед гідруванням, що його вони робили в звичайній температурі в розчині ацетатової кислоти, вживаючи за каталізатора плятинної чорноти (від 20 до 40%).

Скіта,² очищаючи нафталін через багаторазову кристалізацію, працює за подібних обставин, вживаючи 12% кольоїдної плятини. 3 грм. нафталіну гідрують 11 годин, щоб перетворити на декагідронафталін.

Добре розв'язання завдання очищати нафталін дано під час війни в роботі *Шротера*³: він на очищення нафталіну в розтопленому стані вжив дуже подрібнених або легкотопних металів. За німецьким патентом 324862 фірми Tetralin Gesellschaft, щоб очистити нафталін, на 100 кг потрібно 0,750 кг металевого натрію (0,75%).

Очищають в автоклаві з температурою 180—200° протягом 3-х годин. Гідрують очищений та перегнаний продукт з домішкою нікелевого каталізатору під тиском 10—15 атмосфер.

Далі заявлено низку патентів на очищення нафталіну різними очисниками: натрій-амідом, металевими карбідами, алюміній-хлоридом, меркурій-ацетатом тощо.

Проте, практично застосовано тільки *Шротероного* способу очищати нафталін металевим натрієм. Метода *Шротера* стала за основу до з'явлення та розвитку тетралінового виробництва поряд із переробленням рідких жирів на тверді, що розвинулося перед війною. Приміром року 1917 на тетралінному заводі *Росляв* (Німеччина) щоденний добуток продуктів гідрування дійшов 120 тоннів.

За останнє десятиріччя зроблено спроби гідрувати нафталін, не очищаючи його попереду, в високих температурах (до 500°) та з тиском до 270 атм. З них виявилось, що з домішкою різних каталізаторів (молібден VI-оксид + сірка або водень-сульфід, хром) утворюється мішанина продуктів, що в ній є до 50% тетраліну.

В Українському інституті прикладної хемії роботу почато в двох напрямках:

1. а) Засвоєння процесу гідрування *Шротероною* методою,
- б) детальне вивчення чинників в очищенні нафталіну, що позначаються на процесі гідрування.
- в) вишукування інших очисників на заміну металевого натрію.

¹ Ber. d. d. chem. Les. 45. 1474 (1912)

² Lieb Ann. 46. 527 (1913)

³ Lieb Ann. 426. 1 (1922)

2. Досліди каталітичних властивостей різних металів та добір мішаних каталізаторів.

I

Операції

Каталітичне гідрування *Шротеровою* методою поділяється на три частини:

1. Очищення нафталіну.
2. Виготовлення каталізаторів.
3. Гідрування очищеного нафталіну з домішкою каталізатору.

Апаратура та процедури.

1. Очищали нафталін металевим натрієм в автоклаві на 1,5 л, засипаючи 200 — 300 г нафталіну. При автоклаві була проста китвична мішалка, що давала до 185 оборотів за хвилину.

Очищений нафталін переганяли безпосередньо з автоклава з розрідженням до 40 — 60 мм живосрібного стовпа, в температурі 160 — 180°. Добуток нафталіну доходив 96 — 98%.

2. Каталізатори виготовляли в склянім приладі, складенім із скляної широкої пробівки з двома трубками, що простромлені через затичку і призначені на приймання та вивід водню. У затичці була третя відтулина на крапельну ліжку, що з неї користали, заливаючи тількищо виготовлений каталізатор розтопленим нафталіном. Пробівку нагрівали в металевому ogrivнику (стоп *Вуда*).

3. Очищений нафталін гідрували в автоклаві на 180 см³, з мішалкою, що обертається із швидкістю до 300 об./хвил. Перед тим, як сповняти автоклав воднем, повітря евакуювали і наганяли водню до 14 атм.

Виважки нафталіну до 250 г гідрували за одним заходом у літровому коливному автоклаві. У першому й другому автоклаві були електричні ogrivники. Температуру звичайно виміряли термометром, усунутим у металеву гільзу, вставлену в покришку автоклава. У великому автоклаві манометр укріплено на покришці, в малому — ізольовано від автоклава і сполучено з ним через мідну змійку.

Метод а гідрувати.

Після того, як автоклав сповнено воднем, усю систему випробували на герметичність протягом 20 хвилин. Звичайно покришка автоклава та всі злучні частини тримали; спостерігано випадки дводобового витриму. Після перевіряння вмикали електричну піч і щотри або щоп'ять хвилин записували температуру та тиск. Із 180° пускали мішалку і після цього температуру та тиск визначали щохвилини. Щоб виявити початкову температуру гідрування, на графіку накресливали дві криві, що означали

зв'язок поміж тиском та температурою (на осі ординат відклали тиск, на осі абсцис — температуру).

Перша крива, стандартова у всіх спробах, означувала нормальне збільшення тиску водню та нафталінової пари, як нагрівати до 200°. Друга крива — складена з показів манометра під час провадження спроби. Коли випробовували недіяльний каталізатор, обидві криві збігалися. Якщо каталізатор був активний, то початок убирання водню позначався відхилом другої кривої до осі абсцис, а з цього виявлялася початкова температура гідрування. Швидкість гідрування визначали з показів стрілки манометра, що їх позначали на другому графіку (на осі абсцис відкладали час на хвилини, на осі ординат — тиск).

Після попередніх спроб з гідруванням нафталіну ми вирішили дослідити такі моменти щодо очищення:

1) як позначається на швидкості гідрування пайка металевого натрію, вжитого на очищення, коли інші обставини однакові;

2) як позначається тривалість очищення на швидкості гідрування та;

3) як позначається температура очищення на швидкості гідрування (не виконано).

У зроблених спробах вживано каталізатору, добутого з нікель-ІІ-форміату в температурі 260° та з перепусканням водневого струменю протягом 40 хвилин. Коли відновлення скінчилося, каталізатор охолоджували в течії водню, а потім заливали розтопленим нафталіном (з практичних міркувань на виважку нафталіну 12 г витрачали половину пайку водню, обчисленого теоретично).

Вихідний нафталін.

Ми вживали нафталін двох сортів: 1) білий продажний кристалічний нафталін з точкою топлення 79,1 — 79,8°; 2) жовтий гнічений нафталін з точкою топлення 72 — 79°.

У першій таблиці наведено дані про зв'язок між швидкістю гідрування білого нафталіну та пайкою вживаного на очищення натрію, коли очищення тривало три години.

Таблиця 1

‰ натрію	0,5	1	1½	2,0	3,0	4,0
Швидкість гідрування (тривалість)	Не гідрується	15 хвил.	10 хвил.	8,5 хвил.	7 хвил.	

Як позначається тривалість очищення нафталіну на швидкості його гідрування — можна бачити з даних, наведених у другій таблиці.

Таблиця 2

Тривалість очищення на години	0,5	1,0	3,0	4,5
Тривалість гідрування	30 хвил.	17 хвил.	7 хвил.	—

З 3% засипанням:

Таблиця 3

Тривалість очищення на години	0,5	1,0	3,0	4,5
Тривалість гідрування	38 хвил.	20 хвил.	8 хвил.	—

З 2% засипанням:

Таблиця 4

Тривалість очищення на години	0,5	1,0	3,0	4,5
Тривалість гідрування	Не гідрується	48 хвил.	10 хвил.	—

З 1% витрати натрію:

Таблиця 5

Тривалість очищення на години	0,5	1,0	2,0	0,3	4,5
Тривалість гідрування	Не гідрується				60 хвил.

Зроблено порівняне гідрування перших та останніх фракцій нафталіну, зібраних через перегання його під вакуумом після очищення. Вияснено, що добір фракцій не позначається на швидкості гідрування.

Гідрування жовтого нафталіну.

У таблиці 6 наведено швидкості гідрування зразків жовтого нафталіну як до пайки метелічного натрію, вжитого на очищення.

Таблиця 6

Очищення нафталіну тривало 1 годину

	% очиснику	1	2	3
Сорт нафталіну				
Білий		Не гідрується	48 хвил.	20 хвил.
Жовтий			17 хвил.	

На підставі цих спостережень слід уважати, що жовтий нафталін (точка топл. 72—79°) гідрується легше за білий (79,1—79,8°).

З наведеної низки спроб можна висувати, що поміж пайкою металевого натрію, витраченого на очищення нафталіну, та швидкістю гідрування є певна пропорційність. Ми помітили також, що є зв'язок поміж швидкістю гідрування та тривалістю очищення, коли пайка металевого натрію та сама.

Лишається невияснене, як позначається пайка металевого натрію, вжитого на очищення нафталіну, на втомності катализатору, бо з одноразових вжитків катализатору зробити висновків не можна.

З 1^о витрати натрію та тривалістю очищення 3 години нафталін не гідрується. Коли час очищення збільшено до 4¹/₂ годин, то гідрування починалося. Із наведеного спостереження треба висувати, що є зв'язок поміж пайкою витраченого металевого натрію та мінімально потрібним часом на достатнє очищення.

Для нашої промисловості замінити металевий натрій на інший очисник було б дуже інтересно, бо в роботі з металевим натрієм у великому масштабі постають великі небезпеки, і, крім того, натрій є дефіцитний продукт.

Взявшись розв'язувати завдання про гідрування нафталіну, ми надто хотіли звернути увагу якраз на це. Дослідження ми хотіли провадити двома напрямками: з одного боку знайти комбінований катализатор, тривкіший, ніж нікель, вживаний на гідрування нафталіну, і з другого—пошукати нових очисників, випробовуючи різні реагенти за різних обставин. У другому напрямі ми зробили серію попередніх спроб з різними очисниками, але позитивних результатів не добулися.

Очищений нафталін випробовували міцною сульфатовою кислотою на з'явлення рожевого або червоного забарвлення. Коли нафталін добре очищений (металевим натрієм), то в зазначеній спробі він має не давати забарвлення. Добутий у нас нафталін здатний гідруватися, з сульфатовою кислотою іноді давав легке пожовкнення, а рожеве забарвлення спостерігано на другий та третій день.

Зразки нафталіну, очищеного не металевим натрієм, у більшості спроб давали забарвлення або зараз, як приливо сульфатової кислоти, або через 10—15 хвилин. Цікаво відзначити, що неочищений нафталін дає забарвлення пізніше, ніж деякі зразки очищеного. Нафталін спроб 11 та 12 забарвлюється на другій годині (дивись таблицю 7). Додаток натрію у спробі 12—0,4% та 17—0,2% не затримує з'явлення забарвлення у нафталіну. Зроблено спробу дати порівняльну скалю забарвлення різних зразків за кольориметром *Вальполя*. Інтенсивність забарвлення змінювалася від 1 до 12, коли за одиницю взяти найменш забарвлену пробу. Щоб виявити закономірність поміж

гідроксиду відганяли під розрідженням 20—30 мм, ступнево збільшуючи температуру до 160°. Після відгону води гідроксид протягом двох годин сушили, держучи весь час вакуум. Далі до автоклава усмоктувано розтоплений нафталін і перемішувано з очисником 4 години. На другий день над масою очиснику зібрано шкарупу чистого нафталіну, що дав забарвлення в сульфатовій кислоті на третій годині. Коли 4 г цього нафталіну прогідровано з 15% ніклю, то результат був позитивний.

II

Добір каталізаторів

Що теоретичних даних про спеціальний добір каталізаторів та можливості передбачити тривкість їх ми не мали, то треба було експериментально виявити і активність каталізаторів у гідруванні того самого зразка нафталіну і тривкість добраних каталізаторів у гідруванні зразків нафталіну, очищених різними способами.

У патентовій літературі є вказівки на вжиток ряду каталізаторів під час гідрування нафталіну. Проте, з патентових даних ми не дістаємо конкретних уявлень про активність каталізаторів (швидкість гідрування, тривкість) та правила його виготовляти, і через те вибір каталізатору треба експериментально опрацювати.

Ми випробували такі каталізатори:

1. Стандартовий каталізатор з нікель-форміату.

Випробовуючи зразки нафталіну, очищені металевим натрієм та іншими очисниками, ми вживали ніклезого каталізатору, добутого через розклад форміату з температурою 240—250° у безперервній струмені водню протягом 45 хвилин. Нікель-форміат добували, розчиняючи нікельII-гідроксид у розведеній форміатовій кислоті. Гідроксид добували, осаджуючи 10% ідким натрієм із водяного 10% розчину нікельII-сульфату або нікельII-нітрату у хатній температурі. Посутніх відмін в активності каталізаторів, виготовлених із зазначених солей, не спостережено.

Каталізатор виготовлено без умісника. Виготувавши, його зараз змішували з розтопленим нафталіном.

2. Каталізатор із нікельII-гідроксиду.

Готуючи каталізатор із нікельII-гідроксиду, ми уникаємо порівняно складного готування каталізатору через форміатову кислоту. Каталізатор утворюється за обставин, подібних до тих, що їх додержують, виготовляючи його з форміату. Актив-

ність добутого каталізатору не менша за активність каталізатору, виготовленого з форміату (дивись табл. 10).

3. Каталізатор із нікель-нітрату.

Ще простіше виготовляти каталізатори безпосередньо з нікель-нітрату, нагріваючи його у водневому струмені з температурою 260—270°.

Добутий каталізатор активний.

4. Каталізатор із нікель-форміату, добутий під сталим вакуумом.

Гідруючи нітропродукти, ми успішно вживали активного нікелевого каталізатору, добутого через нагрівання форміату в 240—250° та з безупинним висмоковуванням повітря і продуктів розкладу форміату під зменшеним тиском, не більшим за 5 мм ртутного стовпа.

З випробування виготовленого таким способом каталізатору мали ми негативний результат.

5. Каталізатор з мідь-форміату.

Каталізатор, добутий через розклад мідь-форміату у струмені водню з температурою 220—240° протягом однієї години, на спробному гідруванні дав негативний результат.

6. Каталізатор з олив-форміату.

Виготовлено, як попереду. У гідруванні нафталіну результат вийшов негативний—спостережено оливування стінок автоклава.

7. Каталізатори із залізо-форміату та манган-форміату.

Солі мангану та заліза розкладають у течії водню в температурі до 300° протягом 1¹/₂ години.

Добуті оксиди металів під час гідрування каталітичних властивостей не виявили.

8. Каталізатор із нікель-форміату в комбінації з калій-алюмінатом

Каталізатор, що в ньому є металевого нікелю 37%, та калій-алюмінату 63%, виготовлено з розтертої мішанини порошоків форміату та алюмінату через нагрівання в течії водню з темпе-

ратурою 270-275° протягом 1 години. З випробовування виявлено швидкість гідрування нафталіну меншу у тричі, ніж швидкість гідрування із стандартним каталізатором.

9. Каталізатор із нікель-гідроксиду у комбінації з калій-алюмінатом.

Як попереду, виготовлено каталізатор, що в ньому було 87,5% нікелю та 12,5% калій-алюмінату. З випробування виявлено швидкість гідрування меншу за стандартову.

Каталізаторів з умістом:

Мет. нікелю	Калій-алюмінату	Натрій-алюмінату
37%	63%	—
87,5%	12,5%	—
37%	—	63%

вживано на гідрування зразків нафталіну, очищеного з 1% натрію, — 2 години. Результати негативні.

10. Каталізатор із мішанини нікель-форміату та мідь-форміату.

У струмені водню в 250° протягом 45 хвилин відновлюють мішанину форміатів, виготовлену вже описаним способом із мішаного розчину мідь-сульфіду та нікель-сульфіду через осадження лугом мідь-гідроксиду та нікель-гідроксиду і подальше оброблення добутих осадів форміатною кислотою. У мішанині форміатів було металевого нікелю 71% та металевої міді — 29%. Швидкість гідрування нафталіну спостережено таку, як і з стандартним каталізатором.

1. Каталізатор з мішанини нікель-форміату та алюміній-форміату.

Мішанину виготовлено через ретельне розтирання двох форміатів та розкладено в течії водню, як попереду. Уміст металевого нікелю 89% та алюміній-оксиду 11%.

З випробування виявлено швидкість гідрування меншу за стандартову.

12. Каталізатор із мішанини нікель-форміату та залізо-форміату.

Каталізатор виготовлено через розтирання мішанини солей та через розклад у течії водню з температурою 280—200° протягом 45 хвил. Уміст металевого нікелю 90% та залізоII-оксиду 10%. З випробування виявлено швидкість гідрування не більшу за стандарту.

13. Каталізатор із потрійної мішанини форміатів (нікелю 78,5%, металевої міді—13%, оліва—8,5%).

14. Каталізатор із потрійної мішанини форміатів (в ньому металевого нікелю 81,4%, залізоII-оксиду—11,6%, оліва—7%).

Каталізатори виготовлено через ретельне розтирання мішанини форміатів, розкладених у течії водню з температурою 260—280° протягом 45 хв. Добуті каталізатори далеко активніші за стандартний (дивись табл. 9)

Швидкість гідрування

Щоб визначити активність каталізатору, ми використали спостереження над швидкостями гідрування. Ми відзначали мінімальну температуру, що з нею спостережено початок гідрування нафталіну без перемішування (мішалку пускали в рух із 180°).

На підставі численних спроб (зроблено над 100 спроб) можна визнати, що початкова температура гідрування нафталіну без перемішування змінюється від 70 до 112°—як до обставин очищення та вибору каталізатору.

У таблиці 8 наведено низку спроб, де подано початкові температури гідрування та зміни у швидкостях гідрування через збільшування температурних інтервалів. Збільшування температури у кожному інтервалі тривало 10 хвилин.

У таблиці 9 наведено максимальні швидкості (після пуску мішалки) та тривалості гідрування, що з них виявляється активність каталізаторів як до обставин очищення та складу каталізатору. Треба вважати, що на цінування каталізаторів більшу вартості має тривалість гідрування в однаковому інтервалі тиску та температур, ніж максимальні швидкості (перечислені на 1 годину), наведені в таблиці. З детального вивчення кривих видно, що у послідовно повторених спробах і за однакових обставин початкові температури гідрування точно не збігаються. У швидкостях убирання водню без перемішування теж виявляються відміни в тому самому інтервалі температури. Так само виявляються відміни в максимальних швидкостях гідрування після пуску мішалки. Треба впорядити спеціальні спроби, щоб вичерпно висвітлити чинники, що позначаються на швидкості гідрування.

Таблиця 8

Порядковий №	Каталізатор	Обставини очищення нафталіну		Початкова температура гідрув.	Швидкість гідрування із шораз більшою температур. (на атмосфері)					
		% натрію	Тривал.		70—90	90—110	110—130	130—150	150—170	170—185
1	Стандартовий із нікель-II-форміату	1	4,5	165°	—	—	—	—	—	0,2
2	" "	2	1	116°	—	—	0,3	0,4	0,6	—
3	" "	2	3	92°	—	0,3	0,3	0,3	0,7	—
4	" "	3	0,5	104°	—	—	0,4	0,4	0,6	—
5	" "	3	3	80°	—	0,6	0,9	1,8	2,0	—
6	" "	4	1	88°	—	0,4	0,6	0,6	0,8	—
7	Нікель із гідроксиду . .	4	1	102°	—	—	0,6	0,8	0,8	—
8	Нікель 71%, мідь 29% .	4	1	70°	0,4	0,4	0,6	1,0	1,4	—
9	Нікель 90%, алюміній-оксид 10%	4	1	112°	—	—	0,4	0,4	0,5	—
10	Нікель 87%, оливо 13%	4	1	90°	—	0,5	0,7	1,3	1,6	—
11	Нікель 81,4%, залізо-III-оксид 11,6%, оливо 7%	4	1	70°	1,1	1,9	2,0	2,2	2,2	—
12	Нікель 37%, калій-алюмінат 63%	4	1	106°	—	—	0,5	0,4	0,5	—
13	Нікель 94% (з гідроксиду), калій-алюмінат 6%	4	1	112°	—	—	0,4	0,4	0,5	—

Таблиця 9

Каталізатор (5% від завантаження нафталіну)	Обставини очищення нафталіну		Максимальна швидкість гідрування		Тривал. гідрування на хвил
	% натрію	Тривал. очищ. на год	До пуску мішалки	Після пуску мішалки	
Стандартовий каталізатор із нікель-II-форміату	4	1 стандарт. очис.	4,8	90	15
" "	4	3	10,2	198	6
" "	3	0,5	3,6	90	19
" "	2	1	3,6	24	47

алюмінату, то тривалість гідрування того самого нафталіну збільшилася в 2,5 раза. А коли калій-алюмінат замінено на 10% алюміній-оксид, добутий із алюміній-форміату, то тривалість гідрування збільшилася в 6,5 раза. Після додання до нікелевого каталізатору, добутого з форміату, 63% калій-алюмінату, тривалість гідрування збільшилася втричі.

Нікель у комбінації з міддю та оливом (спроби 11 та 12) не змінює загальної тривалості гідрування, але дає збільшену максимальну швидкість. Потрійний каталізатор (див. спробу № 1, табл. 9), дає максимальну швидкість гідрування без перемішування і втричі меншу тривалість гідрування проти стандартного каталізатору. Потрійний каталізатор (спроба 13) зменшує тривалість гідрування на одну третину і вдвоє збільшує максимальну швидкість гідрування проти стандартного каталізатора.

Спроби 5, 14 та 15 зроблено з нафталіном, очищеним з мінімальною пайкою натрію. Додаток до стандартного каталізатору 63% алюмінату (спроба 14), не зменшуючи абсолютно пайки нікелю, діє тамувально на каталізатор, збільшуючи тривалість гідрування.

Спроба 15. Каталізатор спроби 14 звільнено від продукту гідрування і до нього додано нову пайку нікелю, тількищо виготовлену з форміату.

Цим способом досягнуто великого успіху. Нова виважка нафталіну гідрується в п'ять разів швидше, ніж нафталін у попередній спробі (14), та в 4,5 рази швидше проти спроби 5, де вжито стандартного каталізатору.

Гідрування великих виважок нафталіну

Зроблено кілька спроб із виважками до 250 г. У коливному автоклаві 250 г нафталіну з 2,5% каталізатору в температурі 80—200° гідровано 6 годин (сюди залічено втрачений час на каталізаторові зупинки автоклава, коли його сповняли новими пайками водню). Добуток продукту з точкою кипіння 205—207° становить до 92%.

З решти 8% дві третини припадає на фракцію, що кипить вище за 250° та одна третина—над 207°.

Визначення фізико-хімічних констант

Щоб виявити чистоту добуваного в нас через гідрування продукту почато підготовчу роботу в справі дослідження фізичних констант тетраліну, що до нього штучно додавано нафталіну. Проєктовано визначення: 1) питомої ваги, 2) точок замерзання і кипіння і 3) рефрактометричні визначення. Наводимо таблицю питомих ваг, визначених пікнометром в 20° (тетралін *Кальманна*).

Концентрація		Питома вага	Концентрація		Питома вага
Тетраліну на %	Нафталіну на %		Тетраліну на %	Нафталіну на %	
100,0	0,0	0,9742	97,0	3,0	0,9755
99,5	0,5	0,9744	95,0	5,0	0,9767
99,0	1,0	0,9745	90,0	10,0	0,9788
98,0	2,0	0,9748	80,0	20,0	0,9838

Дальші етапи роботи з гідруванням нафталіну загадано такі:

1) скінчити роботу з вивченням оптимальних обставин гідрування нафталіну *Шротеровою* методом;

2) роботи далі спроби на добір каталізаторів, зокрема вивчити значення натрій-алюмінату, ґрунтуючись на спробах 14 та 15 табл. 9;

3) перевірити спроби очищати нафталін залізоII-гідроксидом;

4) ґрунтуючись на спробах добору мішаних каталізаторів, виявити їхню тривкість, гідруючи різні зразки нафталіну, добрані за скалею затруєності (умовно) і складені з двох частин: 1) штучно отруєного нафталіну (здатного гідруватися) та 2) добраного з природних зразків, очищених різними способами та різною мірою;

5) послідовно очищати нафталін різними реагентами та випробувати очисники під тиском водню (комбінація з лугом);

6) вивчити тривкість каталізаторів на багаторазовому вжитку його; для цього використати автоклав, сконструйований та зроблений в інституті на гідрування гідросполук; ним можна буде під тиском відсмоковувати продукт гідрування від каталізатору, обминаючи переганання нафталіну над каталізатором та збуваючись потреби відкривати автоклав.

Важливо вивчити, як діють на каталізатор два способи відділяти продукт гідрування: відсмоковувати під тиском та переганяти.

Висновок.

Через не досить повне опрацювання теми ми не можемо дати остаточних висновків про оптимальні обставини гідрування нафталіну.

Нафталін гідрується з домішкою нікелевого та комбінованих каталізаторів у температурі 180—200° та з максимальним тиском 15—20 атм. Найменша витрата металевого натрію на очищення, що ми її досягли,—це 1%. За роботою *Дьякової*¹, зробленою в хемічному інституті Ленінградської Академії Наук, тієї самої витрати металевого натрію досягнуто тоді, коли нафталін додатково очищали ще 5% їдким калієм.

Надійшло до редакції
15-11 1932 р.

¹ Журнал прикладної химии, т 6, (1931), 819.

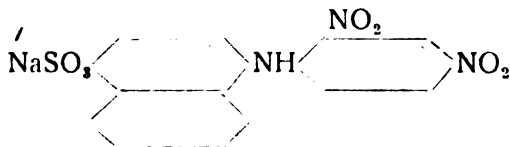
НОВИЙ НІТРОБАРВНИК ІЗ 1-АМІНО-8-НАФТОЛ-3.6 ДИ-СУЛЬФОКИСЛОТИ ТА ДИНІТРОХЛОРБЕНЗОЛЮ.

В. Г. Гулінов

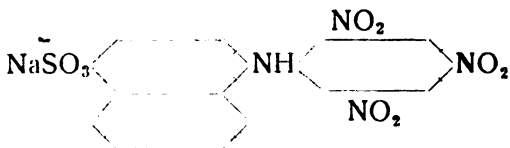
Серед порівняно нечисленних речовин із класу нітробарвників, уживаних у промисловості, дуже інтересні є деякі продукти конденсації ароматичних амінів та їхніх похідних з динітрохлорбензолом. Надто цінують їх у фарбуванні ременю та окремих сортів шерстяних тканин.

Хоч ці нітропродукти і досить різноманітні, проте, серед них не знаходимо похідних сульфокислот нафтильамінів. Тимчасом ці речовини безперечно варті уваги.

Приміром, запропонований від *Е. Нальтінга* та *Е. Саліс-Майенфельда*¹ нітробарвник із нафтіонатової кислоти та нітрохлорбензолу



відзначається достатньою тривкістю, і його можна радити поряд із дорожчим пікриловим жовтим із нафтіонатової кислоти та пікрил-хлориду:



хоч його, щоправда, широко не використовують у техніці через малу доступність пікрил-хлориду.

Далі описано спроби добувати аналогічний барвник із 1-аміно-8-нафтоль-3.6 дисульфокислоти та динітрохлорбензолу.

Для роботи взято Н-кислоту технічну від Кальбава та динітрохлорбензолу виробництва Рубіжанських заводів (з температурою застигання 46°, умістом вологи 0,11% та з кислотністю 0,02%).

¹ Нім. пат. 22268 (1882). Frdl., 1,326, Wiatber, 2,5.

34,1 г Н-кислоти розчиняли в 5,3 г соди та в 200 см³ води з нагріванням.

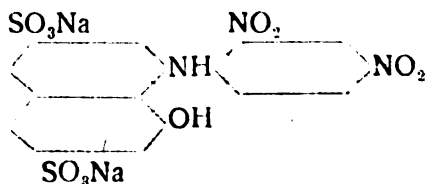
До профільтрованого розчину додавали 15 г кристалічного натрій-ацетату та 20,2 г динітрохлорбензолу.

Мішанину кип'ятили на сітці з оберненим охолодником, поки зникав динітрохлорбензол, а після цього охолоджували. Барвник, що випав, відфільтровували. Колір матеріці був брудно-коричневий.

Барвникову пасту розчиняли у воді з нагріванням, потім барвник висолювали 30% соли на об'єм.

Виділений осад знову відфільтровували на лабораторному нучфільтрі та сушили на повітрі.

Добутий барвник:



фарбує шерсть у кислотній ванні 1—1¹/₂%-вій у жвавий золотяво-жовтий колір. Тривкість забарвлення проти світла та миття достатня.

Цей дериват Н-кислоти безперечно має важити і у виробництві азобарвників.

Надійшло до редакції
25-III 1932 р.

НОВЫЙ НИТРОКРАСИТЕЛЬ ИЗ 1-АМИНО-8-НАФТОЛ-3.6 ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

В. Г. Гулинов

Реферат

34,1 г Н-кислоты растворялись в 5,3 г соды и 200 см³ воды при нагревании.

К профильтрованному раствору добавлялось 15 г кристаллического уксуснокислого натрия и 20,2 г динитрохлорбензола.

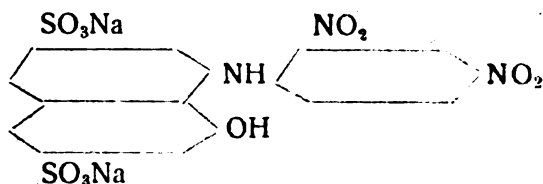
Смесь кипятилась на сетке с обратным холодильником до исчезновения динитрохлорбензола, после чего охлаждалась.

Выпавший краситель отфильтровывался. Цвет маточного раствора был грязнокоричневым.

Паста красителя растворялась в воде при нагревании, затем краситель высаливался 30% соли по объему.

Виделившийся осадок вновь отфильтровывался на лабораторном нучфильтре и сушился на воздухе.

Полученный краситель:



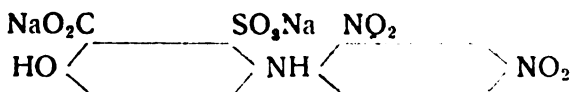
Красит шерсть в кислой ванне 1—1 $\frac{1}{2}$ % в живой золотисто-желтый цвет. Прочность окраски к свету и мытью удовлетворительна.

Этот дериват Н-кислоты, несомненно, должен иметь значение и для производства азокрасителей.

НІТРОБАРВНИК ІЗ АМІНОСАЛІЦІЛЯТОВОЇ КИСЛОТИ

В. Г. Гулінов

У цьому журналі я згадував уже про спосіб готувати нітробарвник із аміносальфісалицилятової кислоти та нітрохлорбензолу¹ з будовою:



Барвник відзначається достатніми властивостями тривкості, його з успіхом можна вжити, як кислотний та защавний.

Не менш інтересно було виготовити подібний барвник із аміносалицилятової кислоти та динітрохлорбензолу.

Для роботи взято технічну аміносалицилятову кислоту та динітрохлорбензол виробництва Рубіжанського заводу.

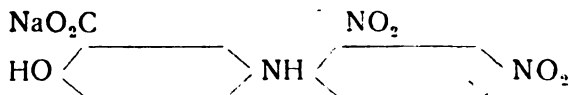
15,3 г аміносалицилятової кислоти розчиняли у 5,3 г соди та 300 см³ води з нагріванням. До добутого розчину додавали 15 г натрій-ацетату кристалічного та 20,2 г динітрохлорбензолу. Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на сітці, поки зник динітрохлорбензол.

Конденсація діється легко, і частина нітробарвника виділяється в осад. Можна працювати і трохи збільшивши пайку води.

¹ Укр. хем. журнал, V кн. 3, 155; (1930).

Як скінчилась реакція, мішанину охолоджували. Барвник, що випав через добу, відфільтрували на лабораторному нучфільтрі і сушили.

Добутий барвник:



забарвлює шерсть 1% у злегка закисленій ванні в жвавий жовтий колір. Хромована шерсть забарвлюється в золотаво-коричневий колір.

Тривкість забарвленя достатня і, як слід було сподіватися, краща, ніж від барвнику з аміносальфосаліцилятової кислоти та динітрохлорбензолу.

Барвник можна використовувати і в готуванні лаків.

Надійшло до редакції
29/III 1932 р.

НИТРОКРАСИТЕЛЬ ИЗ АМИНОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. Г. Гулинов

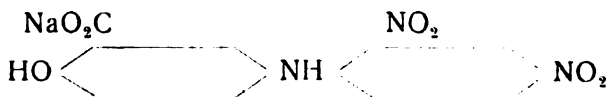
Реферат

15,3 г аминсалицилової кислоти розчиняються в 5,3 г соди і 800 см³ води при нагріванні. К розчину прибавляється 15 г уксуснокислого натрія кристалічного і 20,2 г динітрохлорбензола. Смісь кипить з обратним холодильником до исчезновения динітрохлорбензола.

Конденсація протікає легко, при чім часть красителя выделяется в осадок. Смісь охолоджується.

Через сутки краситель отфильтровывается.

Краситель:



красит шерсть 1% в слабощелочной ванне в живой желтый цвет. Хромированная шерсть окрашивается в золотистокоричневый цвет. Прочности окрасок удовлетворительны.

Краситель может найти применение и для получения лаков.

НІТРОБАРВНИКИ ІЗ СУЛЬФОКИСЛОТ БЕТАНАФТИЛЬАМІНУ
ТА ДИНІТРОХЛОРБЕНЗОЛЮ

В. Г. Гулінов

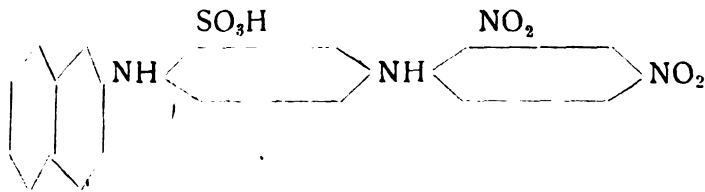
Від конденсації сульфокислот амінодифенільаміну з динітрохлорбензолом утворюються нітропродукти, що їх з успіхом уживають у фарбуванні шерсти та ременю. Вони відзначаються доброю тривкістю проти світла та миття¹.

Такий, приміром, амідожовтий Е:



що його надто цінують у фарбуванні пряжі до в'язання.

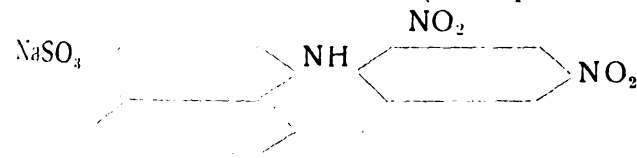
Уживаючи похідних бетанафтильаміну²:



добувають фарби з найкращою тривкістю проти миття.

З цього погляду інтересно було виготувати нітропродукти, конденсуючи безпосередньо сульфокислоти бетанафтильаміну з динітрохлорбензолом, подібні до запропонованих раніше від Е. Нельтінга та Е. Саліс-Майенфельда³.

Із останніх можна згадати такий барвник:



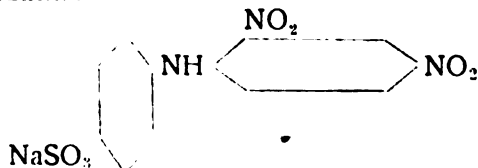
Відзначимо виготовлення таких найінтересніших похідних бетанафтильаміну:

22,3 г (як числити на 100%) кислоти Бреннера, технічної від альбаума, розчиняють у 5,3 г соди та 100 см³ води з нагріванням. До розчину додано 20 г кристалічного натрій-ацетату та 20,2 динітрохлорбензолу технічного вироблення Рубіжанського заводу Анілтресту (з температурою застигання 46°, з вмістом вологи 0,11% та з кислотністю 0,02%). Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на сітці, поки зникне динітрохлорбензол, а після цього охолоджували.

¹ Нім. пат. 263655 (MLB), (1911). Frdl., 9,336.
² Нім. пат. 268794 (MLB), (1912). Frdl., 9,368.
³ Нім. пат. 22268, (1882). Frdl., 1,326, Winther, 2,5.

Конденсація діється легко. Виділений нітропродукт відфільтровано і висушено на повітрі.

Добутий барвник :



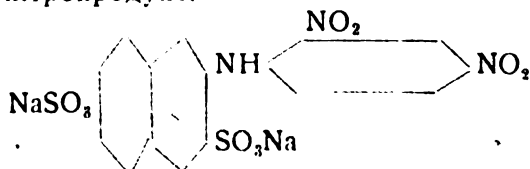
забарвлює шерсть у кислій ванні 1⁰/₀ жвавим жовтим кольором.

Тривкість забарвлення проти світла та миття цілком підхожа.

32,5 г (як лічити на 100⁰/₀) аміно-*R*-кислоти технічної від Кальбавма розчинено в 5,3 г соди та 200 см³ води із нагріванням. До розчину додано 20,2 г динітрохлорбензолу та 15 г кристалічного натрій-ацетату. Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на сітці.

Після 48-годинного кип'ятіння певна частина динітрохлорбензолу лишилася незреагована. Гарячий розчин відділено від динітрохлорбензолу та охолоджено. Виділений барвник відфільтровано й висушено.

Добутий нітропродукт:



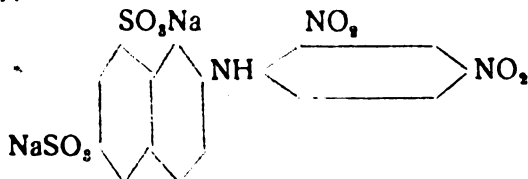
фарбує шерсть у кислій ванні 1—1¹/₂⁰/₀ жовтим кольором.

Тривкість забарвлення проти світла та миття підхожа.

32,5 г (як числити на 100⁰/₀) аміно-*G*-кислоти, технічної від Кальбавма, розчинено в 5,3 г соди та 180 см³ води з нагріванням. До розчину додано 20,2 г динітрохлорбензолу та 15 г натрій-ацетату кристалічного. Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на сітці, поки зник динітрохлорбензол.

Конденсація діється легко. Із охолодженого розчину виділився виготовлений барвник, що його потім відфільтрували й висушили на повітрі.

Барвник :



фарбує шерсть у кислій ванні 1⁰/₀ жвавим жовтим кольором.

Тривкість забарвлення проти світла та миття достатня.

Надійшло до редакції
29/III 1932 р.

НИТРОКРАСИТЕЛИ ИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ-БЕТАНАФТИЛАМИНА И ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

В. Г. Гулинов

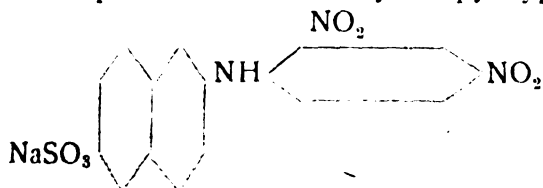
Реферат

Наиболее интересными из полученных производных бетанафтил-фениламина оказались следующие:

22,3 г (считая на 100%) кислоты *Бреннера* технической от Кальбаума растворяются в 5,3 г соды и 200 см³ воды при нагревании. К раствору прибавлено 20 г кристаллического уксуснокислого натрия и 20,2 г динитрохлорбензола технической выработки Рубежанского завода Анилтреста (с температурой застывания 46°, с содержанием 0,11% влаги и с кислотностью 0,02%). Смесь кипятилась с обратным холодильником на сетке до исчезновения динитрохлорбензола, после чего охлаждалась.

Конденсация протекает легко. Выделившийся нитропродукт был отфильтрован и высушен на воздухе.

Полученный краситель имеет такую структуру:



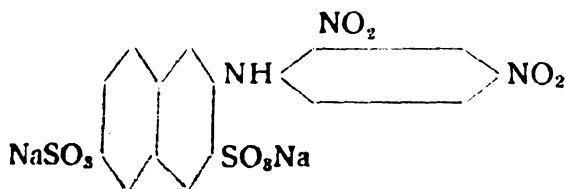
он красит шерсть в 1% кислой ванне в живой желтый цвет.

Прочность окраски к свету и мытью вполне приемлема.

32,5 г (считая на 100%) амино-R-кислоты технической от Кальбаума растворены в 5,3 г соды и 200 см³ воды при нагревании. К раствору добавлены 20,2 г динитрохлорбензола и 15 г кристаллического уксуснокислого натрия. Смесь подвергнута кипячению с обратным холодильником на сетке.

После 48-часового кипячения некоторая часть динитрохлорбензола осталась невошедшей в реакцию. Горячий раствор был отделен от динитрохлорбензола и охлажден. Выделившийся краситель отфильтрован и высушен.

Полученный нитропродукт:



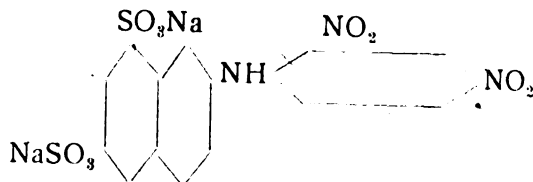
красит шерсть в кислой ванне 1—1½% в желтый цвет.

Прочность окраски к свету и мытью приемлема.

32,5 г (считая на 100%) амино-С-кислоты технической от Кальбаума растворены в 5,3 г соды и 180 см³ воды при нагревании. К раствору прибавлены 20,2 г динитрохлорбензола и 15 г кристаллического уксуснокислого натрия. Смесь кипятилась с обратным холодильником на сетке до исчезновения динитрохлорбензола.

Конденсация протекает легко. Из охлажденного раствора выделился полученный краситель, который был отфильтрован и высушен на воздухе.

Краситель:



красит шерсть в кислой ванне 1% в живой желтый цвет.
Прочность окраски к свету и мытью удовлетворительна.

ПРО ДОБУВАННЯ 1-НАФТИЛЬАМІН 2,4 ДИСУЛЬФО-КИСЛОТИ

В. Г. Гулінов

1-нафтильамін-2,4-дисульфокислота безперечно могла б стати за інтересний діазоскладник, надто в добуванні полізобарвників.

Проте, технічної ваги до цього часу вона набути не могла, бо й досі ще не запропоновано доволі вигідного способу її виробляти. Тимчасом перші спроби промислового добування її роблено вже року 1895, коли запатентовано спосіб виготовляти її безпосередньо з альфанітронафталіну через оброблення його натрій-гідросульфатом¹.

За цим патентом 30 кг нітронафталіну обробляли в мідному або в емальованому казані з мішалкою протягом 20 годин 250 кг рідкого гідросульфату з умістом близько 20% SO₂ в температурі 100°. Від цього утворюється, як головний продукт, нафтильамін-дисульфокислота і поряд із нею тільки невеликі пайки нафтіонової кислоти. Добутку виготовлюваних продуктів у патенті не зазначено.

На спробах відновлювати нітронафталін, упоряджених за обставин, зазначених у патенті, відразу виявилось, що разом із

¹ Нім. пат. 92081 (MLB) Frdl., 4, 528.

сульфоокислотами з реакційної рідини завжди виділяється і якась пайка альфанафтильаміну.

Продукти реакції виділяли так. Сульфітовий розчин, з нітронафталіном переставали нагрівати після того, як рідина ребілася ілком гомогенна. Реакційна рідина забарвлювалася тоді у брудножовтий колір. По охолодженні з неї викристалізовується певна пайка нафтіонату та главберової соли, що їх відділяли на нучфільтрі. Коли закісляли фільтрат хлоридною кислотою, то з нього виділялася суміш гідросоли дисульфоокислоти, нафтіонавової кислоти та певної пайки альфанафтильамін-хлориду, що їх відфільтровували після 20—30 годинного стояння. Щоб розділити суміш, шойно добуту пасту обробляли водою, з розрахунку 30 л води на 30 кг нітронафталіну за рецептурою патенту потім нагрівали до кипіння. Рідину фільтрували в гарячому стані. Нафтіонатова кислота лишалася тоді нерозчинена. Із фільтрату кристалізується гідросіль нафтильаміндисульфоокислоти, що потім відділяють на нучфільтрі.

Виділивши викристалізовану дисульфоокислоту, можна з матерії кухенною сіллю висолити ще частину її. Проте, в цій матерії завжди буває певна домішка альфанафтильамін-хлориду, що є в матерії, використовуваній на висолювання.

Щодо нафтіонатової кислоти, то її треба ретельно відмити від домішки нафтильаміндисульфоокислоти гарячою водою.

Нафтіонат, що кристалізується разом із главберовою сіллю, попередньо з реакційної рідини після відновлення нітронафталіну очищається на велику силу, і практично його треба вважати за втрачений.

Загальний добуток сульфоокислот дорівнює близько 70% теоретичного. Нафтильаміндисульфоокислоти добувають трохи більше за 40%, як числити на взятий нітронафталін.

Альфанафтильаміну утворюється близько 8%.

У самому відновлюванні цим способом постають серйозні труднощі. Коли нагрівають нітронафталін із гідросульфідом, то виникає прикрі поштовхи, навіть як працювати з мішалкою. Ці реакційну рідину викидало через горішню відтулину обертового охолодника.

Коли працювали з концентрованими розчинами гідросульфіту, то завжди помітними пайками виділявся амоній-сульфіт, а це сприяє розкладу новоутворених аміносполук. Нітронафталін реагує мало, і цілковите зникнення його спостерігано тільки після 60-годинного кип'ятіння.

Відновити ароматичні нітросполуки сульфітами — реакція нова, що вперше вжив на це амоній-сульфіту¹, здавалося цікаво з погляду технічного, і на це присвячено цілу серію дослідів. Різні автори цей процес різноманітно відмінюють.

Проте, в застосуванні до альфанафтильаміну якоїнебудь іншої методи сульфітового відновлення, крім описаної попередю, не запропоновано.

А в застосуванні до динітронафталінів, як і до цілої низки інших сполук, цю реакцію розробляли протягом низки років, і тут запропоновано способи, що посутньо полегшують технічне здійснення сульфітового відновлення ароматичних нітросполук взагалі.

До уваги, що її приділили сульфітовому відновленню динітронафталінів (поряд з облишенням спроб поліпшити спосіб добувати нафтильамін сульфокислот із альфанітронафталіну) безперечно спричинилося те, що динітронафталіни, лишаючись тверді в температурі реакції, далеко рівніш взаємодіють із сульфітом, ніж тошкий мононітропродукт, а через це працівники, що роблять із динітронафталіном,² позбуваються дуже неприємних технічних незручностей. Приміром, навіть добувати сульфокислоти альфанафтильаміну, як виявилось, зручніше, коли ґрунтуватися на 1,8-динітронафталіні¹, ніж із далеко простіше й дешевше добуваного мононітропродукту.

Уже останнього часу реакція Пірна знову стала за об'єкт дослідів². Поміж низки нітропродуктів, що з ними роблено сульфітове відновлення, взято й альфанітронафталін.

Відновлювали так.

Нітронафталін обробляли 5,2 нормальним розчином натрійгідросульфіту, пайкою, достатньою на те, щоб вийшло 75% надвишку поверх потрібних трьох молекул його проти однієї молекули нітросполуки. До суміші додавали розчину ідкого натрію, щоб неутралізувати $\frac{1}{4}$ гідросульфіту, та води з розрахунку 1250 см³ на молекулу нітросполуки. Суміш кип'ягали з оберненим охолодником та з мішалкою, поки зникала олія нітронафталіну.

Потім мішанину випарювали на водяному оґрівнику до половини об'єму і в гарячому стані обробляли двонормальною хлоридною кислотою з розрахунку 250 см³ на молекулу взятої спочатку нітросполуки.

Кислу рідину кип'ятили протягом 1½—2 годин і потім охолоджували.

До мішанини додавали луґу до лужної реакції, а після того з рідини переганяли з водяною парою альфанафтильамін. Потім із розчину виділялися аміносульфокислоти.

За цих обставин добуток нафтильаміндисульфокислоти доходив до 66% теоретичного. Загальний добуток усіх трьох продуктів реакції дорівнював майже 95%.

На підставі своїх спроб автори дійшли висновку, що одна з початкових стадій реакції являє собою йонне відновлення нітроґрупи.

¹ Нім. пат. 215338, (1908) та 221583, (1909) (MLB); Frdl., 10. 183 — 181

² W. Hanter a. M. Sprung, T. Amer. Chem. Soc. 53. 4.1432

Справді, швидкість відновлювання більшала від ужитку розведених сульфітових розчинів. Крім того, коли працювали з водноспиртовим середовищем, то відновлення нітронафталіну дуже повільнювалося.

За найактивніший відновник автори вважають частково нейтралізований їдким лугом натрій-гідросульфід.

Із спроб відновлювати нітронафталін за відзначених обставин добуто такі результати.

Нітронафталін у реакційній мішанині зникає після 16—18-годинного кип'ятіння. Рідина забарвлена в брудножовтий колір. Після закислення хлоридною кислотою на холоді виділяється осад гідросоля нафтильаміндисульфокислоти та нафтіонатової кислоти, що їх відфільтровують після 20-годинного стояння. Пасту сульфокислот обробляють кип'ячею, злегка закисленою через хлоридну кислоту водою, щоб відділити легкорозчинну дисульфокислоту від нафтіонатової кислоти. Розчин дисульфокислоти фільтрують гарячим і насичують кухенною сіллю. Через добу відфільтровують виділену гідросіль дисульфокислоти. Добуток її дорівнює близько 60%, як числити на взятий нітронафталін. У матеріці лишається трохи дисульфокислоти та альфанафтильамін у формі хлориду.

Промитої нафтіонатової кислоти виходить близько 25%, коли числити на нітронафталін. Альфанафтильаміну утворюється дуже небагато.

Під час самого відновлення й тут діються доволі сильні поштовхи, а іноді реакційну рідину викидає навіть через охолодник.

Отже, і цей спосіб на технічне здійснення його здається теж не досить зручний.

Тимчасом, уживши на відновлення нітронафталіни гідросульфід, частково нейтралізованого не їдким лугом, а амоніяком, пощастило добути далеко кращі результати.

Відновлення за цих обставин діється цілком рівномірно. У реакційній рідині не помічено жодних поштовхів — отже, ми вважали навіть за можливе не вживати мішалки. Розчин після відновлення забарвлений у світложовтий колір.

Коли виділюються продукти реакції, то альфанафтильаміну практично не утворюється, а через це легше розділити нафтильамінсульфокислоти. Нафтіонатової кислоти утворюється дуже небагато. Добуток нафтильаміндисульфокислоти доходить до 80% теоретичного.

Роботу слід провадити так.

70 г нітронафталіну обробляють розчином 170 г твердого натрій-гідросульфід у 500 см³ води. До мішанини додають 90 см³ 20-відсоткового амоніяку, а після цього рідину нагрівають з оберненим охолодником на сітці до кипіння.

Нітронафталін зникає вже після 12—14-годинного кип'ятіння.

Гарячу рідину обробляють невеликою пайкою хлоридної кислоти, щоб відділити нафтіонатову кислоту та розкласти над-

вишок сульфїту і залишають на кілька годин у спокої; після цього фільтрують. Нафтіонатова кислота виділяється вкупі з глауберовою сіллю.

Фільтрат обробляють надміром хлоридної кислоти і в гарячому стані насичують натрій-хлоридом.

Гідросіль нафтильаміндисульфокислоти відфільтровують через добу, і її можна безпосередньо вживати на добування азотобарвників.

Надійшло до редакції
3.IV 1932 р.

К ПОЛУЧЕНИЮ 1-НАФТИЛАМИН-2,4-ДИСУЛЬФО- КИСЛОТЫ

В. Г. Гулинов

Реферат

Имеющиеся способы получения 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты непосредственно из альфаниитронафталина восстановлением последнего бисульфитом натрия неудобны для технического осуществления и приводят к образованию трех конечных продуктов — нафтиламиндисульфокислоты, нафтионовой кислоты и альфанафтиламина, требующих довольно кропотливого разделения.

С целью свести к минимуму образование при сульфитном восстановлении нитронафталина нафтионовой кислоты и практически избежать образования альфанафтиламина, а также сделать процесс восстановления технически вполне удобным, рекомендуется следующий способ работы:

70 г нитронафталина обрабатывают раствором 170 г твердого бисульфита натрия в 500 см³ воды. К смеси добавляют 90 см³ 20% аммиака, после чего жидкость кипятится с обратным холодильником на сетке в течение 12—14 часов.

Горячая жидкость обрабатывается небольшим количеством соляной кислоты для выделения нафтионовой кислоты и разложения избытка сульфита и оставляется на несколько часов в покое, после чего фильтруется. Нафтионовая кислота выделяется вместе с глауберовой солью.

Фільтрат обробляється соляною кислотою в избытке и горячим насыщается хлористым натрием.

Кислая соль нафтиламиндисульфокислота отфильтровывается через сетки и может быть непосредственно применена для получения азокрасителей.

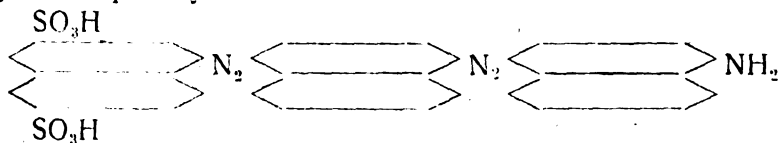
Выход ее достигает 80% теоретического.

ЧОРНИЙ АЗОТОБАРВНИК ІЗ 1-НАФТИЛЬАМІН-2,4-ДИСУЛЬФОКИСЛОТИ

В. Г. Гулінов

Один із найвидгідніших і порівняно світлотривких чорних барвників на шерсть є нафтильаміновий чорний D, що його відкрив *Вайнберг* року 1888-го і вперше випустила фірма *Л. Касселя та Ко*¹.

Будова барвнику така:



Не менш інтересно було виготовити аналогічний барвник із 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоти, що її легко із добрим добутком виготовляють через безпосереднє сульфігове відповлення альфанітронфталіну уже описаним у цьому журналі способом².

Вжиток цієї сульфокислоти здавався тим наче доцільний, що 1-нафтильамін-3,6-дисульфокислоту *Фройнда*, вживану на виробництво нафтильамінового чорного барвнику, виготовляють із добутками, як числит на взятий нафталін, не більшими за 50% теоретичних³.

З досвіду вияснилося, що новий барвник найзручніше можна добути із 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоти, альфанафтильаміну та бетанафтолю. Отже, будова його така:



Через використання бетанафтолю можна ще трохи здешевити виробництво барвнику, як рівняти до добування нафтильамінового чорного D.

Барвник готували так:

32,5 г 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоти розчиняють у 350 см³ теплої води з додатком 5,4 г соди. Розчин охолоджують до 15°, додають трохи криги та обробляють 30 см³ міцної хлоридної кислоти. Тоді виділяється певна пайка дисульфокислоти. Енергійно перемішуючи протягом 10 хвилин, додають 7 г технічного натрій-нітриту, пильнуючи, щоб температура не збільшувалася над 10°.

¹ Нім. пат. 56907, Frdl., I. 450, II. 316; Winther, II, 1364. Chem. Ind. 390 (1890), 425 (1891), 412 (1892).

² В. Г. Гулінов.

³ Г. Е. Фирц-Давид. Производство органических красок. Перевод Н. Н. Малутина под ред. В. В. Шарвина 34 (1927).

Пересвідчившись у повності діазотування, до суміші додають протягом 5 хвилин, перемішуючи, розчину 14,3 г альфанафтиламіну у 12 см³ концентрованої хлоридної кислоти та 200 см³ води, охолодженого попереду до 20—25°. Температуру мішанини треба держати на 5°, додаючи потрібну на це пайку криги.

Мішанину перемішують протягом 2 годин з тією самою температурою, а після цього до неї додають краплями розчину 5 г соди.

5 г соди додають теж краплями ще через годину і лишають мішанину на ніч.

На другий день розчин обробляють 30 см³ міцної хлоридної кислоти, охолоджують, додаючи потрібну пайку криги, до 0° та діазотують моноазобарвник розчином 6,7 г нітриту.

Діазотування триває близько 15 хвилин.

Пересвідчившись, що діазотування повне, рідину тонким струменем вливають, перемішуючи, у лужний розчин бетанафтолю, виготовленого з 14,4 г бетанафтолю, 4 г їдкого натрію, 35 г соди і 200 см³ води та охолодженого попереду через давання криги до 0°. Температура щоб не збільшувалася над 8°.

Через 2 години мішанину нагрівають до 35°, держать із цією температурою близько години, а потім доводять температуру до 80° — розчин із цією температурою насичують кухонною сіллю.

Через кілька годин барвник відфільтровують.

Барвник фарбує шерсть у кислій ванні 4% чорним кольором із злегка фіялковим відтінком.

Тривкістю забарвлень цей барвник не гірший за нафтиламіновий чорний.

Коли виставити на світло, фіялковий відтінок зникає, і забарвлення стає глибше.

Барвник безперечно придається у чорному фарбуванні шерсті

Надійшло до редакції
11-IV - 1932 р.

ЧЕРНЫЙ АЗОКРАСИТЕЛЬ ИЗ 1-НАФТИЛАМИН-2,4-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ

В. Г. Гулинов

Реферат

Краситель готовится следующим образом:

32,5 г 1-нафтиламин-2,4 дисульфокислоты растворяют в 350 см³ теплой воды с прибавкой 5,4 г соды. Раствор охлаждают до 15°, прибавляют немного льда и обрабатывают 30 см³ крепкой соляной кислоты. При этом выделяется некоторое количество дисульфокислоты. При энергичном перемешивании в течение 10 мин. вводят 7 г технического нитрита натрия, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 10°.

Убедившись в полноте диазотирования, к смеси добавляют течение 5 минут при перемешивании раствор 14,3 г альфанафтиламина в 12 см³ концентрированной соляной кислоты и 200 см³ воды, охлажденный предварительно до 20—25°. Температура смеси прибавлением необходимого количества льда должна поддерживаться при 5°.

Смесь перемешивается в течение 2 часов при той же температуре, после чего в нее вводится по каплям раствор 5 г соды. Соды добавляют тоже по каплям еще через час и оставают смесь на ночь.

На другой день раствор обрабатывают 30 см³ крепкой соляной кислоты. Охлаждают прибавкой необходимого количества льда до 0° и диазотируют моноазокраситель раствором 6,7 г нитрита. Диазотирование длится около 15 минут.

Убедившись в полноте диазотирования, жидкость тонкой струей вливают при перемешивании в щелочный раствор бетанафтола, приготовленный из 14,4 г бетанафтола, 4 г едкого щелоча, 35 г соды и 200 см³ воды и охлажденный предварительно прибавкой льда до 0°. Температура не должна подниматься выше 8°.

Через 2 часа смесь нагревают до 35°, выдерживают при этой температуре около часа и затем доводят температуру до 80°, и этой температуре раствор насыщают поваренной солью.

Через несколько часов краситель отфильтровывается.

Краситель красит шерсть в кислой ванне 4% в черный цвет слегка фиолетовым оттенком.

Красильная баня извлекается очень хорошо.

Прочности окрасок не уступают таковым для нафтиламинового черного.

При экспозиции на свет фиолетовый оттенок исчезает и окраска делается более глубокой.

Краситель, несомненно, найдет применение в черном крашении шерсти.

НИТРОБАРВНИКИ ИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ АЛЬФАНАФТИЛЬ-АМИНУ ТА ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛЮ

В. Г. Гулінов

На добування цих нітробарвників уживали здебільшого фанафтильамінових моноссульфокислот, зокрема нафтіонато-кислоти¹

Дікаво було добути подібні нітробарвники, грунтуючись на фанафтильамінових дисульфокислотах.

Для цього взято 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоту та фтильамін-4,7-дисульфокислоту, що їх добували через фітове відновлення альфанітронфталіну (перший) та 1,8-ди-

нітронафталіну або безпосередньо технічного динітронафталіну, що являє собою суміш пері- та анаізомерів.

1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоту готували способом уже описаним у цьому журналі¹, 1-нафтильамін-4,7-дисульфокислоту готували відмінним способом колишньої фабрики *Майстена, Люніюса та Брюнінга*², а саме:

100 г дрібно розтертого в'ступці 1,8-динітронафталіну обробляли розчином 400 г твердого натрій-гідросульфїту у 750 см³ води, що до нього додавали 400 см³ 20% амонїяку. Суміш кип'ятили з оберненим охолодником на сітці, поки розчинявся динітронафталін, а потім фільтрували

Охолоджений світложовтий прозорий розчин виділяє частину утвореної натрійної соли 1-нафтильсульфамін-4,7-дисульфокислоти, що її відфільтровували і обробляли, нагріваючи, розведеною сульфатовою або хлоридною кислотою. Тоді сіль перетворювалася на 1-нафтильамін-4,7-дисульфокислоту, що випадала з розчину.

Цей осад відфільтровували, промивали на фільтрі невеликою пайкою теплої води і сушили на повітрі.

Висушений продукт використовували на конденсацію з динітрохлоробензолом.

Якщо добували 1-нафтильамін-4,7-сульфокислоту, то динітрохлоробензолу³ брали 150 г на ті самі пайки гідросульфїту та амонїяку.

Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на сітці протягом 15—18 годич. Незреагований 1,5-динітронафталін відфільтровували, ретельно промивали гарячою водою й сушили спочатку на повітрі або сушарні, а потім у ексикаторі.

1,5-динітронафталіну виходило 52—55 г.

Розчин, що лишається після відновлення, переробляли, як попереду.

В обох випадках, коли так обробляти динітронафталін, утворюється 1-нафтильамін-4,7-дисульфокислота, як головний продукт, разом з невеликою пайкою 1-нафтильамін-2,4,7-трисульфокислоти, що їх легко можна розділити через різну розчинність їх у воді.

Після відділення з охолодженої реакційної рідини кристалів 1-нафтильсульфамін-4,7-дисульфокислоти матерію обробляли надміром хлоридної кислоти з нагріванням. Тоді випадала майже вся 1-нафтильамін-4,7-дисульфокислота, що її відфільтровували після 20-годинного стояння.

Кислу матерію насичували натрій-хлоридом з температурою 80-90° і потім лишали в спокої. Через добу відфільтровували 1-нафтильамін-2,4,7-трисульфокислоту, що в ній була невелика домішка дисульфокислоти.

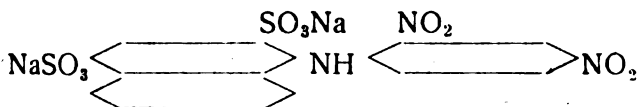
¹ В. Г. Гулінов.

² Нім. пат. 215337, (1908) и 221383 Frdl., 182 — 184.

³ Уживано технічного динітронафталіну.

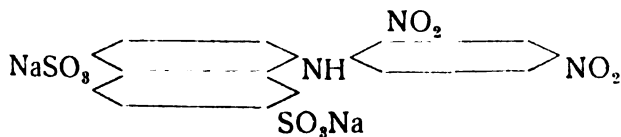
Нітробарвники із згаданих попереду сульфокислот добу-
ти так.

2,5 г 1-нафтильамін-2,4-дисульфокислоти розчиняли в
2 г соди та 200 см³ води з нагріванням. До розчину дода-
ли 20,2 г динітрохлорбензолю та 15 г кристалічного натрій-
ацетату. Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на
сітці, поки зникнув динітрохлорбензол, а після цього охолоди-
ли. Виділений барвник відфільтрували й сушили. Добу-
тий нітропродукт:



бує шерсть у кислій ванні 1^{1/2}% у жовтозолотявий колір.
2,5 г 1-нафтильамін-4,7-дисульфокислоти розчиняли у
2 г соди та 300 см³ води із нагріванням. До розчину дода-
ли 20,2 г динітрохлорбензолю та 20 г натрій-ацетату криста-
лічного. Мішанину кип'ятили з оберненим охолодником на сітці.
Після 30-годинного кип'ятіння частина динітрохлорбензолю
вилася незреагована. Гарячий розчин відділили від динітро-
хлорбензолю й охолодили. Виділений барвник відфільтрували
й сушили.

Добутий нітропродукт:



рвляє шерсть у кислій ванні 2%, в жовтявозолотистий
р.
ривкістю забарвлень перший барвник кращий, ніж другий

Надійшло до редакції
23-IV 1932 р.

ОКРАСИТЕЛИ ИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ АЛФАНАФТИЛ- АМИНА И ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

В. Г. Гулинов

Реферат

я получения этих нитроокрасителей применялись главным
ом моносульфокислоты альфанафтиламина, в частности
новая кислота¹.

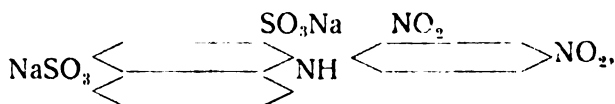
Интересным представлялось получить подобные нитрокрасители, исходя из дисульфокислот альфанафтиламина.

С последней целью были взяты 1-нафтиламин-2,7-дисульфокислоты и 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты; получавшиеся соответственно сульфатным восстановлением альфанитронафталина и 1,8-динитронафталина или непосредственно технического динитронафталина, представляющего собою смесь пери — 1 анаизомеров.

1-нафтиламин-2,4-дисульфокислота готовилась по способу, уже описанному в этом журнале¹ 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислота получалась по измененному способу фабрики быв. *Майстера, Люциуса и Брюнинга*².

Нитрокрасители из этих сульфокислот получались следующим образом.

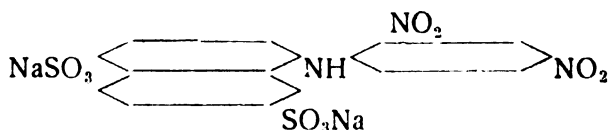
32,5 г 1-нафтиламин-2,4-дисульфокислоты растворялись в 5,3 г соды и 200 см³ воды при нагревании. К раствору добавлялось 20,2 г динитрохлорбензола и 15 г кристаллического уксуснокислого натрия. Смесь кипятилась с обратным холодильником на сетке до исчезновения динитрохлорбензола, после чего охлаждалось. Выделившийся краситель отфильтровывался и сушился. Полученный нитропродукт:



красит шерсть в кислой ванне 1% в желтозолотистый цвет.

32,5 г 1-нафтиламин-4,7-дисульфокислоты растворялись в 5,3 г воды и 200 см³ воды при нагревании. К раствору добавлялось 20,2 г динитрохлорбензола и 20 г уксуснокислого натрия кристаллического. Смесь подвергалась кипячению с обратным холодильником на сетке. После 30-часового кипячения часть динитрохлорбензола осталась невошедшей в реакцию. Горячий раствор был отделен от динитрохлорбензола и охлажден. Выделявшийся краситель был отфильтрован и высушен.

Полученный нитропродукт:



красит шерсть в кислой ванне 2% в желтовато-золотистый цвет.

Прочности окраски первого красителя превосходят таковые последнего.

¹ В. Г. Гулинов.

² Герм. пат. 215337, 1908 и 221383; Frdl., 182 - 184.

ПРО ДОБУВАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО ФІЯЛКОВОГО БАРВНИКА ЧЕРЕЗ БЕЗПОСЕРЕДНЕ ДІЯННЯ ХЛОРПІКРИНУ НА ДИМЕТИЛЬАНИЛІН

В. Г. Гулінов

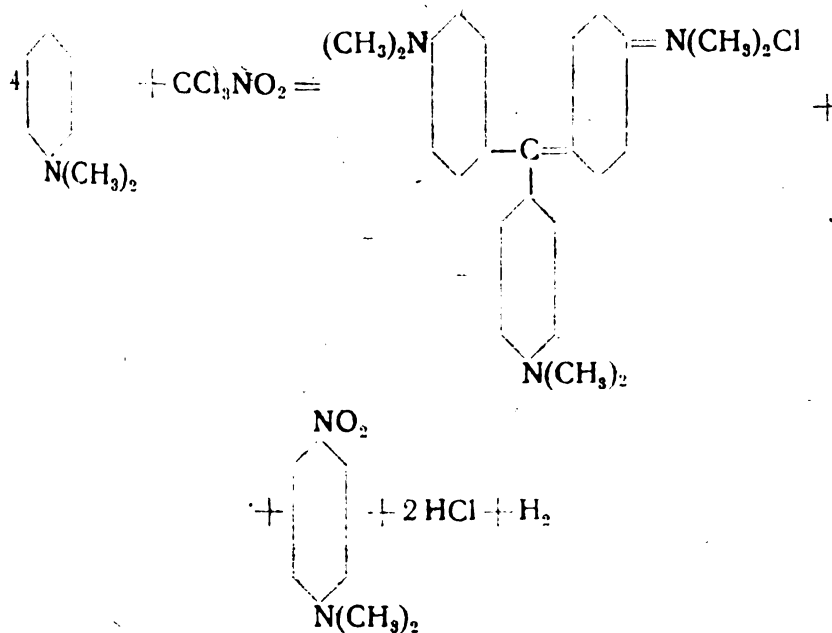
Року 1928 Г. Д. Сичов¹ повідомив про спроби добувати кристалічний фіялковий барвник через безпосереднє взаємодіяння хлорпikрину та диметильаніліну в хатній температурі.

Наприкінці того самого року я зробив спроби, спрямовані на трохи іншу мету, хоч з ними частково зчеплене й це питання.

У відзначеній попередю роботі реакцію поміж хлорпikрином та диметильаніліном описано так: шойно перегнані хлорпikрин 10 г та диметильанілін 30 г змішували в колбі з притертою затичкою і вміщали у витяжну шафу. На другу добу стояння прозора рідина забарвлюлася у вишневочервоний колір і починала ступнево гускнуту, на п'яту добу мішанина робилася темнофіялькова, червоний колір її зовсім маскувався, і мішанина тверднула на густу плястичну чорнобуру масу. На сьому-восьму добу мішанина майже цілком закристалізоувалася, і запах хлорпikрину зникав.

Цей момент можна вважати за кінець реакції.

Конденсація діється, як видно, за схемою:



¹ Журн. Хим. Пром., V, 72.

Водень-хлорид, що тут виділювався, зв'язували аміногрупи кристалічного-фіялкового барвнику та нітродиметильаніліну, а відщеплений водень міг спричинити ряд вторинних реакцій відновлення.

На реакцію можна використовувати і не щойно перегнані матеріали.

Добуток головного продукту реакції за описом наближається до 80% теоретичного.

За цих обставин запропонований спосіб безперечно можна вважати вже й за технічно інтересний. Це відзначив сам автор згаданої попереду статті, висловивши до того ж і деякі міркування про організацію промислового виробництва кристалічного фіялкового барвника цією метою.

Зокрема він відзначив, що реакція дуже швидшає від домішки слідів міді.

На вжиті у нас спроби виготовляти кристалічний фіялковий барвник за описаних обставин брали хлорпикрин з питомою вагою 1,650 у $t^{\circ} = 23^{\circ}$, з кислотністю 0,008%, з умістом 0,74% легкокипної фракції та 97,75% фракції 109,5—113%. Утрати від переганяння дорівнювали 0,56%, а остача—0,95%. На окремі спроби вживали щойно перегнаний продукт, і з нього брали тільки фракції 111—113°.

Диметильанілін взято від Кальбавма. Перед спробами його перегнано.

10 г хлорпикрину та 30 г диметильаніліну змішували в скляниці з притертою затичкою і лишали в витяжній шафі з хатньою температурою. Вишневочервоного кольору мішанина набувала звичайно не раніше, ніж на шосту, сьому добу стояння. Гускнути вона починала на восьму, дев'яту добу. Темнофіялкового забарвлення мішанина набувала на п'ятнадцятий, сімнадцятий день стояння, лишаючись, проте, ще доволі движка.

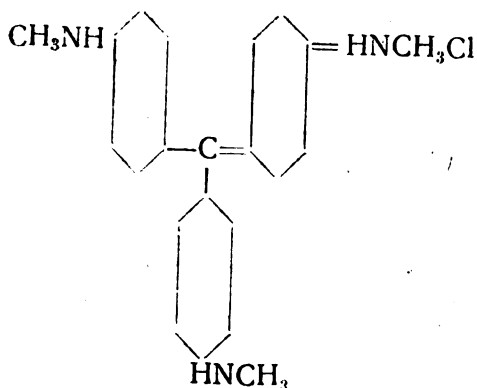
Закристалізовуватися мішанина починала на двадцяту, двадцять третю добу. Запах хлорпикрину цілком зникав іще далеко пізніше.

Так само діється реакція із щойно перегнаним хлорпикрином і навіть із хлорпикрином, що кипить в границях 111,5—112,5°.

Добутки кристалічного фіялкового барвника, що їх визначали кольорометрично, не більші були за 36—40% теоретичних. Додання до реакційної мішанини мідних солей та порошкуватої міді не прискорює реакції більш менш помітно.

Конденсується хлорпикрин із метильаніліном ще важче. Приміром, мішанина з 10 г хлорпикрину та 26,5 г метильаніліну, постоявши в скляниці з притертою затичкою, забарвлюється червоним кольором тільки на 10-ту—12-ту добу. Темного коричневофіялкового забарвлення мішанина набуває тільки після 26—28-денного стояння. Після 2-місячного стояння мішанина лишається ще доволі движка. Запах хлорпикрину не зникає й після 100-денного стояння.

Добутки головного продукту реакції, червонофіялкового барвника з будовою



більші за 20—25% теоретичних. Коли дієві суміші, надто суміш хлорпикрину з диметиланіном, підігрівати до температури, меншої за 100°, то перебіг реакції швидшає загалом не на багато, а з температурою близько 100° суміш умить набуває темнофіялкового забарвлення, і її викидає тоді з реакційної посудини з чималою силою. А добутки в цьому разі не більші за згадані. Отже, можливість технічно здійснити цю реакцію треба визнати за малоймовірну. Через такі результати докладніше вивчення описаної реакції не здійснено — отже, не досліджено й бічних продуктів її. Тим часом, уважаючи на стабільність добутків кристалічного фіялкового барвника і в хатній температурі і в температурі близько 100°, маємо незаперечні підстави визнати, що хлорпикрин взаємодіє з диметиланіліном і в інших напрямках, крім тих, яких відзначив Г. Д. Сичов.

Надійшло до редакції
20/IV 1932 р.

ПОЛУЧЕНИЮ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО
БАРВНИКА ДЕЙСТВИЕМ ХЛОРПИКРИНА НА ДИМЕТИЛ-
АНИЛИН

В. Г. Гулинов

Реферат

Предложенный ранее способ получения кристаллического фиолетового действия хлорпикрина на диметиланилин позволяет, согласно описанию, получить этот краситель с выходом, приближающимся к 80% теоретического. Хлорпикрин вступает в реакцию при комнатной температуре в течение семи, восьми

суток. Следы меди ускоряют реакцию раза в 2—3¹. Предложенный метод должен явиться технически интересным.

Опыты конденсации хлорпикрина с диметиланилином и метиланилином, проведенные как в этих условиях, так и при температуре около 100°, позволили получить соответствующие красители с выходами, не превышающими 36—40% и 20—25% теории, при чем взаимодействие при комнатной температуре требовало значительно более продолжительного времени, чем было указано выше, прибавка медных солей или порошковой меди не оказала сколько-нибудь заметного ускоряющего действия на реакцию.

Возможность технического осуществления реакции должна быть признана мало вероятной.

¹ Г. Д. Сычев, Журн. Хим. Пром. V, 72, (1928).

ВИКОРИСТАННЯ БЕНЗОЛЕВИХ ПОЛІХЛОРИДІВ У СИНТЕЗИ- БАРВНИКІВ

III.

П-хлорфеноль із п-дихлорбензолою

А. І. Кіпріянов та М. М. Дашевський.

(Український інститут прикладної хемії в Харкові).

Від безпосереднього хлорування фенолю завжди утворюється важкороздільна мішанина, складена з о-хлорфенолю, непрореагованого фенолю, п-хлорфенолю та дихлорфенолю. У патентовій літературі¹ є вказівки на те, що, змінюючи температуру хлорування, можна добувати на бажання переважно о- або п-хлорфеноль. Проте, з низки спроб, що їх ми, перевіряючи ці дані, впорядили, дійшли ми негативного результату: від фракціонування хлорфенолів, добутих через хлорування і в хатній температурі, і в температурі 160°, утворювалися приблизно однакові пайки обох ізомерів. Цього слід було сподіватися, бо *Голлеман та Рінкес*², що вивчали реакцію хлорування фенолю фізико хемічним способом, порівнюючи рефракції та питомі ваги сумішей ізомерних хлорфенолів, виявили, що від безпосереднього хлорування орто- та параізомери добувають пайками, сурозмірними приблизно, як 1:1, і ця сурозмірність не змінюється від температури. Того самого висновку дійшли й японські хеміки Такаджі й Танака³, що аналізували продукти від хлорування фенолю хемічним способом.

Виділити п-хлорфеноль із мішанини сирих продуктів хлорування можна після багаторазового ретельного фракціонування через виморожування фракції 210—220°. Добутки завжди менші за 50% теоретичних. Ще гірша справа з о-хлорфенолем, що його з мішанини в чистому стані виділити практично не можна.

Через те надто інтересний є спосіб добувати п-хлорфеноль, вільний від ізомерів та забрудників. Такий спосіб ми маємо в частковому омиленні п дихлорбензолою лугом.

¹ Merk нім. пат. 76597. Tossen нім. пат. 155631.

² Centr. 1910 II. 3043.

³ Centr. 1926 I. 1182.

У нім. пат. 281175¹ зазначено такі дані: коли обробляти п-дихлорбензол розчином ідкого натрію в метиловому спирті із 190—195°, то за 40 годин утворюється п-хлорфенолю 90%₁₀ теоретичного. Водяний луг за тих самих обставин на п-дихлорбензол не діє. Невелика домішка води до спирту на добутках не позначається². Нім. пат. 284533³ радить, щоб добути о-хлорфеноль, нагрівати о-дихлорбензол з розчином ідкого натрію в етиловому спирті до 200° протягом 21 години з домішкою міді, як каталізатору; проте, добутку в патенті не відзначено. За патентовими вказівками⁴ п-дихлорбензол змилюється на хлорфеноль легше, ніж хлорбензол на феноль: на останню реакцію потрібне нагрівання із спиртовим лугом до 200—230° протягом 45 годин.

За даними тих самих патентів, коли обробляти п-дихлорбензол у 200° водяним лугом, то за 40 годин розчинного в лузі продукту не утворюється. Проте, з робіт *Бергіуса* та *Майєра*⁵, *Гейла* та *Бріттона*⁶ ми знаємо, що хлор у хлорбензолі від діяння водяного лугу милиться з помітною швидкістю, тільки починаючи з 270—300°. Що хлор у дихлорбензолі трохи рухливіший, ніж у хлорбензолі, то можна б сподіватися, що милення хлору в ньому діятиметься в температурах між 200 та 300°. А що практично оброблення водяним лугом було далеко інтересніше, ніж спиртове, то ми почали вивчати милення п-дихлорбензолу з дії водяних розчинів ідкого натрію у високих температурах та тисках.

Спроби роблено так: 0,5 мол. (73,5 г) технічного п-дихлорбензолу (точка топлення 54°) вміщали в обертовий стальний автоклав *Гофера* з місткістю на 1 л, додавали водяного розчину лугу та певну пайку мідного каталізатору (мідного спижу або мідь-хлориду). Автоклав закривали й нагрівали протягом певного часу на газовій печі, безупинно обертаючи. Після охолодження вміст автоклава—темнобуру рідину—відфільтровували від незреагованого п-дихлорбензолу. Фільтрат закисляли і кілька разів витягали етером або бензолом. Етеровий витяг після переганання етеру фракціонували в вакуумі.

Упоряджено близько 30 проб, але, на жаль, уже з перших проб виявилось, що відмінно від хлорбензолу, із п-дихлорбензолу індивідуальні продукти милення добувати надзвичайно важко. Поряд із невеликою пайкою п-хлорфенолю та незмиленим п-дихлорбензолом, ми добували, як оснoвний продукт реакції, щоразу кислу смолу, розчинну в лугах. Виявити ступінь змилення з пайки утвореного хлорфенолю було неможливо.

¹ Chem. Werke Ichendorf (1914). Frdl. XII. 155.

² Див. також Delange. Rec. 38. 101. С. 1919. 1. 827.

³ Börlinger 1915 Frdl XII. 157.

⁴ Нім. пат. 281175. 1. с.

⁵ Ber. 47. 3155 (1914).

⁶ Ind. Eng. Chem. 20. 114 (1928).

Через те в усіх спробах ми визначали змилений (йонний) хлор: продукт реакції доводили до сталого об'єму і певну частину. титрували сріблом за *Фольгардом*.

Далі в таблиці 1 наведено дані наших спроб, що з них видно, як милиться хлор у п-дихлорбензолі за різних обставин.

ЗМИЛЕННЯ П-ДИХЛОРБЕНЗОЛЮ ВОДЯНИМ РОЗЧИНОМ ІДКОГО НАТРІЮ

Таблиця 1

№ спроби	П-дихлор-бензолу у г	NaOH у г	NaOH у молі	Води у см ³	Катализа-тору	Тривалість нагрівання	Температ. спроби	Тиск на атмосфері	% змиле-ного хлору по титру-ванні	Нереагов. п-дихлор-бензолу на %
А. Вплив температури										
7	73,5	50	2,5	575	2,5	2 год	275°	70	52,7	24,5
8	"	"	"	"	"	2 "	300°	100	88,7	2,0
9	"	"	"	"	"	1 "	325°	130	98,9	—
Б. Тривалість нагрівання										
7	73,5	50	2,5	575	2,5	2 год.	275°	70	52,7	24,5
12	"	"	"	"	"	3 "	"	"	69,0	19,7
18	"	"	"	"	"	6 "	"	"	80,8	9,5
22	"	"	"	"	"	8 "	"	"	80,8	6,8 ¹
В. Пайка лугу										
26	73,5	20	1,0	230	2,5	3 год.	275°	70	—	64,7
24	"	50	2,5	575	"	"	"	"	62,0	21,8 ²
18	"	"	"	"	"	6 "	"	"	80,8	9,5
23	"	90	4,5	1035	"	"	"	"	100,0	0 ³
Г. Концентрація лугу										
26	73,5	20	1	230	2,5	3 год.	275°	70	—	64,7
28	"	"	"	80	"	"	"	65	—	74,8
Д. Пайка катализатору										
20	73,5	42	2,1	483	1	2 год.	275°	70	47,9	31,3
16	"	"	"	"	5	"	"	"	47,3	34,0 ⁴

¹ Виділено 5 г хлорфенолю.

² 16 г хлорфенолю, 5 г фенолю.

³ 15 г хлорфенолю, 6 г фенолю.

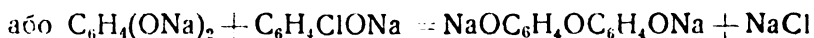
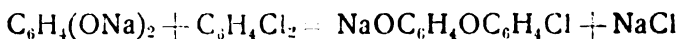
⁴ 15 г хлорфенолю.

Порівнюючи наведені попереду дані до спостережень *Гейла* та *Бриттона* над швидкістю милення хлорбензолу, бачимо, що п-дихлорбензолъ мильється від водяного лугу приблизно з такою самою швидкістю, як і хлорбензолъ.

Швидкість милення швидко більшає з температурою і з 325° закінчується за одну годину. Коли нагрівати довше, то відсоток змиленого хлору більшає, але практично до певної границі (6—8 годий). Концентрація лугу мало позначається на перебізі милення, тим часом як пайка лугу позначається дуже. З 4 молекулами їдкого натрію милення не важко довести до 100%. Цікаве ось що: у спробах лугу брали здебільшого 2,5 молекули, обчислюючи за рівнянням:



з надвишком на 0,5 молекулі. Проте, із спроб 8, 9, 22 та інших видно, що фактично 2,5 мол. лугу було досить на милення обох атомів хлору в дихлорбензолі. Що гідрохінону в жодній із спроб ми виділити не змогли, то можлива річ, що він, утворюючись, реагував з п-дихлорбензолом та п-хлорфенолом за рівняннями:



Реакціями такого типу можна пояснити й утворення великої пайки кислих висококипних продуктів.

Щодо п-хлорфенолю, то добутки його були малі, в кращих випадках — близько 30% теоретичних. Що п-хлорфеноль доволі тривкий продукт і нелегко осмолюється, то малі його добутки поряд із великим осмоленням доводиться пояснити тим, що реакція не спиняється на стадії хлорофенолю, але діється далі до дигідроксибензолу, що за обставин спроби легко осмолюється. Справді, зіставивши пайку регенованого п-дихлорбензолу з пайками змиленого хлору, ми бачимо, що поряд із великою пайкою незреагованого ще дихлорбензолу, є вже багато цілком знехлорених молекулъ.

Приначина цього та, що хлорфеноль змилюється далеко легше й швидше, ніж дихлорбензолъ¹, а до цього своєю чергою спричинюється, мабуть, розчинність хлорфенолю в лузі та нерозчинність у нім п-дихлорбензолу.

Слід відзначити, що в кількох спробах ми помітили утворення під час реакції фенолю. Це можна пояснити або відновним діянням водню, що утворюється від діяння сталевих стінок автоклава², або автооксидацією гідрохінону через дотик із залізом.

¹ Це ми точно виявили на о-дихлорбензолі.

² Hale a. Britton, l. c., стор. 121.

Щоб зменшити осмолення, ми зробили кілька спроб із розчинами соди та люсованого вапна. Деякі із спроб наведено далі.

Таблиця 2

п-дихлор-бензол, г	Луг	NaOH мол.	Води см ³	Катализат.	Трив. нагр.	Температура	Тиск на атмосфер.	% 0/0 змил. хлору титр.	Незрегов. п-дихлор-бензол на 0/0 0/0	Примітка
А. Спроби з содою, Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O										
73,5	429	3,0	366	2,5	3 год.	275°	70	—	88,5	5 г хлорфенолю
"	215	1,5	440	"	2 "	300°	100	48,9	45,0	
"	"	"	"	"	1 "	325°	148	61,3	18,4	
"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	
Б. Спроби з вапном, Ca(OH) ₂										
73,5	55,5	1,5	500	2,5	3 год.	275°	70	8,3	81,6	
"	"	"	"	"	6 "	"	"	9,2	70,0	
"	"	"	"	"	1 "	325°	140	19,2	60,0	

Від соди п-дихлорбензол милься гірше, ніж від їдкою рю, але з температурою 325° мильня все ж діється доволі швидко. Вапно діє незрівняно слабше за соду.

Що добуток п-хлорфенолю були дуже малі, то довелося перейти водяного лугу й вернути до методики, описаної в текстах: до розчину їдкою натрію в метиловому спирті. Карбонатний луг відразу почав давати достатні добуток п-хлорфенолю. Проте, бажаючи виявити найкращі обставини реакції, випробували близько 50 спроб, вивчаючи, як позначаються на результаті різні чинники. Спроби робили в тому самому обертовому автоклаві. Їдкий натрій уміщали в автоклав кусками, і починався він уже під час обертання та нагрівання автоклава. Як відмітну особливість цієї серії спроб, слід відзначити, що тиск під час спроби не лишався сталим, а безупинно більшав, а при охолодженні автоклава завжди спостерігано певний залишковий тиск на 7—10 атм. Газ, що під час відкривання вентиля автоклава виходив з автоклава, був метиловий етер¹⁾: він горів на повітрі і розчинявся в міцній сульфатовій кислоті.

Вміст автоклава звичайно був світлий на колір— від кремового до блідокорицевого. На дні лежав густий осад феноляту, який на вигляд. Продукт реакції переміщали в колбу, і залишок метиловий спирт переганяли на водяному оґрівнику. Частина незрегованого п-дихлорбензолу переходила разом із спиртом, а решта було виділити потім, розводячи дестиллят водою. При переганянні спирту через розчин перепускали водяну пару, а метиловий спирт переганяли на водяному оґрівнику та незрегований п-дихлорбензол. Розчин, відфільтрований від смоли, якщо вона

¹⁾ Див. Минаєв. Ж. Англокр. пром. 45 (1931), 4.

була, та від каталізатору, закисляли хлоридною кислотою, сирій хлорфеноль відділяли на роздільній лійці і фракціонували.

Збирали фракцію 210—220°. Нижчих фракцій, звичайно, не було, а вищих було небагато. В таблиці 3 наведено спроби, що з них видно співзміність добутоків п-хлорфенолю з температурою, тривалістю нагрівання, пайкою лугу, метилового спирту та іншими чинниками.

Таблиця 3

№ спроби	П-дихлорбенз. на 2	NaOH на 2	NaOH на мол.	CH ₃ OH на 2	Каталізатору Cu	Тривал. нагрів.	Температ. спроби	Тиск на атмосферні	Добуток п-хлорфенолю на 2	Добуток на 100,0	Вищого фенолю	Смоли	Незреаг. п-дихлорбенз. на 100,0
----------	--------------------	-----------	--------------	-------------------------	-----------------	-----------------	------------------	--------------------	---------------------------	------------------	---------------	-------	---------------------------------

А. Вплив температури

81	73,5	60	3	225	1	8,5 год.	190°	26—36	31,5	49,0	—	—	31
65	"	"	"	"	"	6,0 "	225°	51	55	85,7	—	3	2,5
90	"	"	"	"	"	1,5 "	250°	—	49,3	76,9	—	—	—

Б. Тривалість нагрівання

55	73,5	60	3	175	1	3 год.	225°	45—56	47	73	—	5	4
56	"	"	"	"	"	5 "	"	45—60	50	78	1	4	3

В. Пайка лугу

51	73,5	50	2,5	175	1	3 год.	225°	46—53	45	70,0	—	2	14
55	"	60	3,0	"	"	"	"	43—56	47	73,0	—	5	4
32	"	90	4,5	"	"	"	"	41—51	44	68,6	—	—	—
64	"	50	2,5	225	1	6 "	"	53	52	81,0	—	2,2	5
65	"	60	3,0	"	"	"	"	41	55	85,7	—	3	2,5
88	"	72	3,6	"	"	"	"	—	51	80,0	7	—	—

Г. Концентрація лугу

49	73,5	50	2,5	80	1	5,5 год.	225°	31—48	27	42	3	10	15,5
44	"	"	"	150	"	5,0 "	"	42—52	48	76	—	—	13
67	"	"	"	225	"	"	"	53	52	81	—	2,5	5

Д. Каталізатор

32	75,3	90	4,5	175	0	3 год.	225°	41—53	44	68	—	—	—
61	"	"	"	"	1	"	"	"	49	76	2	4	2

Е. Домішка води

57	73,5	50	2,5	175	1	6 год.	225°	47	49,5	77,0	—	5,0	6
59	"	"	"	150	"	"	"	"	44	63,5	—	3,5	13

+ 25 г H₂O

Є. Етиловий спирт

39	73,5	40	4,5	90	—	3 год.	225°	28—34	—	—	—	—	25
40	"	50	2,5	225	—	"	230°	36—46	—	—	—	—	55

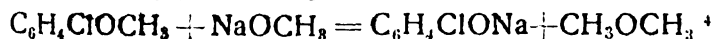
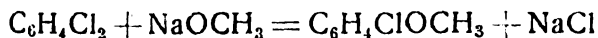
Наведені в таблиці результати можна резюмувати так: в температурі 190° (нім. пат. 281175) реакція діється повільно; коли температура вищає, швидкість реакції більшає, і в 250° за 1,5 години встигає прореагувати близько 80% речовини¹. В 225° основна частина дихлорбензолу встигає змилитися за 3 години, а від дальшого 3-годинного нагрівання добуток більшає тільки на 5%. Пайка лугу на добуток дуже не позначається: оптимальна сумірність — близько 3 мол. на 1 мол. дихлорбензолу. Дуже багато важить концентрація лугу; коли її зменшувати, то дошки більшають через зменшення пайки незреагованих та осмо-тих продуктів. Щодо цього, то спиртовий луг виявляє себе менш дібно до водяного². Додаток каталізатору до реакційної мі-нини трохи (не дуже) збільшує добуток³.

В успішних спробах ми регенерували майже всю додану пайку (Naturkupfer) через фільтрування. Вміст води дуже змен-шує добуток. Цікаво, що етиловий спирт за тих самих обста-винок, як і вживаний у нас метиловий спирт, не дав нам зовсім пайки фенолю: майже весь дихлорбензол був регенерований до незміненому стані. У спробах з етиловим спиртом відзначено менше збільшення тиску від нагрівання — великий залишко-вий тиск спричинювало утворення етилену.

Добротність п-хлорфенолю, добутого в спробах із метило-вим спиртом, була достатня: він майже цілком переганявся в інтервалі 216 — 220°, з хатньою температурою кристалізувався в білі незколірні голки, з аналізу виявлено вміст хлору 27,4% за-мість теор. 27,6%.

Кращі результати від дії розчину їдкого натрію в метило-вому спирті на п-дихлорбензол проти діяння водяного лугу можна пояснити, на нашу думку, переважно обставинами роз-чинності: п-дихлорбензол гомогенно змішується із спиртовим лугом, а фенолят п-хлорфенолю в спирті нерозчинний і, утво-рюючись, виходить із сфери реакції. З водяним лугом спосте-ряємо якраз протилежне. В одній із спроб ми нагрівали п-хлор-феноль із метиловим спиртом та лугом до 225° 6 годин. Після цього більша частина його лишилася незмінена. За тих самих об-ставин від водяного лугу хлорфеноль змилюється цілком.

Важче пояснити різницю в дії метилового та етилового спирту. Доводиться припустити, що вони діють не тільки як розчинники. Мабуть, реакція з натрій-метилятом іде через такі стадії:



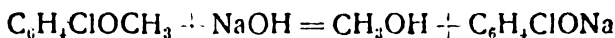
Реакція мильна екзотермічна і над 220° діється іноді так швидко, що ав-томатично розігрівається.

Delange a. Britton 1. c.

Дані спроби № 32 не можна вважати за точні, бо на стінках автоклава осідає шар міді від попередніх спроб.

Delange a. Britton 1. c. F. Blau Monatsh. 7. 626. (1886). Delange 1. c.

Поряд з останньою реакцією в наших спробах, де води не вилучено, діяв і їдкий нагрій:



В цьому випадку різницю в реакціях натрій-метилату та натрій-етилату спричинює різниця в швидкостях утворення хлоранізольо та хлорфенетольо з п-дихлорбензолу.

Надійшло до редакції 4/V 1932 р.

Zusammenfassung

Es wurde die Reaktion der Verseifung von p-Dichlorbenzol studiert. Beim Erhitzen von p-Dichlorbenzol mit wässrigem Alkali in einer Autoklav bekommt man Chlorphenol mit einer Ausbeute nicht mehr als 30%. Der übrige Teil von p-Dichlorbenzol gibt hochsiedende Phenole und sauren Teer. Beim Erhitzen von p-Dichlorbenzol mit Methylalkohol und 3 Molekülen Ätznatron, in Gegenwart von Kupfer erhält man Chlorphenol bis 85% d. Theorie. Mit Alkali lösung im Athylalkohol sind ungünstige Resultate erzielt.

П-ХЛОРФЕНОЛ ИЗ П-ДИХЛОРБЕНЗОЛА

А. И. Киприанов и М. И. Дашевский

Реферат

Изучено омыление п-дихлорбензола в водной и спиртовой средах едким натром.

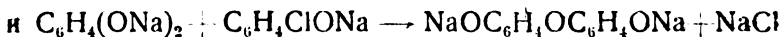
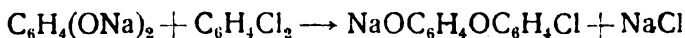
С водним раствором едкого натра поставлено около 30 опытов, в которых изучались влияние температуры, концентрации щелочи, продолжительности нагрева и проч.

Максимальный выход хлор-фенола в водной среде 30%.

Омыление хлора в п-дихлорбензоле нетрудно довести до 100%.

Из приведенных в тексте опытов видно, что 2,5 молекул щелочи оказывалось достаточно для омыления обоих атомов хлора.

Так как гидрохинон мог быть обнаружен только качественно, то вероятно, что он, по мере образования, реагировал с п-дихлорбензолом, или с п-хлорфенолом по уравнениям:



Подобного типа реакциями объясняется, повидимому, образование кислых, высококипящих соединений, которые неизменно обнаруживались в продуктах реакции.

В спиртовом растворе поставлено около 50 опытов. Изучено влияние на ход реакции концентрации щелочи, температуры, количества растворителя и проч.

В присутствии меди с раствором едкого натра в метиловом спирте реакция идет при температуре 180 - 225° и давлении 25—70 атм. Продолжительность реакции 3—6 часов.

Выход хлорфенола—до 85% от загруженного и почти теоретический выход от вошедшего в реакцию п-дихлорбензола.

Во время реакции образуется некоторое количество метилового эфира.

Оптимальные условия: на 1 мол. п-дихлорбензола 3 мол. едкого натра, 450 см³ метилового спирта, 2 г порошка меди. Нагревается 6 часов при температуре 225°.

С этиловым спиртом получены малые выходы.

В тексте даны таблицы поставленных опытов.

ВИКОРИСТАННЯ БЕНЗОЛЕВИХ ПОЛІХЛОРИДІВ В СИНТЕЗІ БАРВНИКІВ

IV.

П-амінофеноль із п-хлорфенолю

А. І. Кіпріянов, Г. І. Кіпріянов та М. М. Дашевський

(Український інститут прикладної хемії в Харкові)

Тепер, коли розвивається виробництво хлору, і його намагаються щозмога ширше використати в органічній синтезі, доводиться давати що раз більше уваги методам добувати технічно важливі аміни та фенолі, реакцією обміну галогена бензолевого ядра на відповідні групи через діяння амоніяку або їдкого натрію. Від добування динітрофенолю з динітрохлорбензолом, що діється дуже легко, анілофарбова промисловість перейшла до виробництва п-нітроаніліну та п-нітрофенолю із п-нітрохлорбензолом, а на це вже потрібен ужиток тисків, хоч порівняно з невеликих. Тепер ми бачимо, що на заході здійснюють у великому заводському масштабі таку реакцію, як милення хлорбензолу на феноль, що на неї потрібне нагрівання до 370° і тиски близько 200 атм.¹ На чергу поставлено тепер справу з виробництвом анліну із хлорбензолу та амоніяку. Далі ми наводимо дані, що ми добули, вивчаючи одну з реакцій з тієї самої галузі—реакцію синтези п-амінофенолю з п-хлорфенолю під тиском.

Відомо кілька метод виробляти п-амінофеноль. Його добувають з фенолю через нітро- або нітрозифеноль з хлорбензолу.

¹ Hale a. Britton. Ind. Eng. Chem. 20. 114. (1928).

через п-нітрохлорбензол та п-нітрофеноль. Можна синтезувати його електрохімічно з нітробензолою, і в Америці п-амінофеноль якийсь час виготовляли цим способом. Метода, уgruntована на взаємодіянні п-хлорфенолю з амоніяком, могла б бути практично інтересна, якби вона давала добрі добутки, і п-амінофеноль виходив би добротний, та якби вихідний матеріал, п-хлорфеноль, був приступний продукт. Щодо потрібних тут операцій, то спосіб простий, і маючи автоклав, його легко здійснити.

Опис способу виготовляти п-амінофеноль, що його ми взяли за основу нашої роботи, знаходимо в патенті AGFA¹. В патенті подано таку рецептуру.

50 г п-хлорфенолю, 400 см³ 25% амоніяку та 8 г мідного купервасу нагрівають 12 годин в температурі 140°. Після переганяння незреагованого п-хлорфенолю осідає п-амінофеноль; що його добуток доходить 70% теоретичного.

Інших даних про добування амінофенолю з хлорфенолю в літературі нема. Деякі дані, важливі для даної реакції, можна добути з описів метод добувати анілін із хлорбензолою² або аміноантрахінону з хлорантрахінону³. З них ми довідуємося, що мідь, звичайний каталізатор на такі реакції, можна регенерувати⁴, що під час амінування через діяння амоніяку відбуваються дві бічні реакції: утворення вторинних амінів та гідроліза хлорпохідного з утворенням фенолю. Щоб запобігти першій реакції, запропоновано заздалегідь додавати до реакційної мішанини вторинного аміну⁵, а щоб зменшити гідролізу, радять збільшувати концентрацію амоніяку або додавати нітробензолу⁶.

Ми впорядили низку систематичних спроб, щоб вияснити, як позначаються на добутку п-амінофенолю кілька основних чинників: температура, тривалість нагрівання, концентрація амоніяку тощо, маючи визначити, за яких обставин реакція діється найкраще та оскільки вона цінна практично.

Методика спроб була така.

У стальний автоклав на 500 см³ із мішалкою ківтичного типу з термометром та електричним нагріванням вміщали важку 25 г п-хлорфенолю. П-хлорфеноль ми виготовляли через милення п-дихлорбензолою⁸. Температура кипіння його була 216—220°, а вміст хлору пересічно 27% (замість теоретичного 27,6%). До хлорфенолю додавали каталізатору, автоклав герметично закривали та евакуували водяним смоком. В евакуйю-

¹ Нім. пат. 205415 (1908) Frdl. IX. 120.

² AGFA, нім. пат. 204951. с. 1930. II. 1442.

³ Dow Chem. Co. америк. пат. 1.764.869. С. 1930. II. 1442.

⁴ Groggins a. Newton. Ind. Eng. Chem. 21.373 (1929).

⁵ Dow Chem. Co. амер. патент 1.721.170—2. С. 1930, I 2479.

⁶ Dow Chem. Co. амер. патент 1.776.360. С. 1931, II, 1195.

⁷ Groggins a. Newton I. с.

⁸ Див. попередню статтю.

ваний автоклав усмокували потім певний об'єм концентрованого амоніяку так, щоб повітря в автоклав не трапляло і не оксидувався амінофеноль. Потім робили реакцію з нагріванням на електричній печі та з безупинною роботою мішалки.

По скінченні спроби в температурі 90—95° з автоклава переганяли амоніак, і автоклав відкривали. Вміст його, складений з темнозабарвленого розчину та жовтогарячих або червоних кристалів амінофеноляту, що надзвичайно швидко темніють на повітрі, щозмога швидко переміщали в колбу, куди заздалегідь налито 20 см³ міцної хлоридної кислоти. Із кислого розчину, нагрітого до кипіння водяною парою, переганяли незреагований хлорфеноль. Простиглий розчин амінофенольхлориду відфільтровували на нучі від смолистих домішок і потім осаджували содою. Перед осадженням ми додавали до розчину 15 см³ насиченого розчину натрій-сульфіту, а після цього ступнево вміщали в розчин 25 г кристалічної соди¹. На дно осідав густий дрібнокристалічний осад п-амінофенолю жовтогарячого або червоного кольору, що під час відсисання на нучі швидко темнішав. Осад промивали тричі невеликими пайками води з додатком сульфїту і висушували в вакуум-ексикаторі або в вакуум-сушарні. Під час висушування речовина теж трохи темнішала, отже, готовий продукт, відмінно від шойно осадженого, склався на більш-менш темний, корицевий порошок.

У наведених далі таблицях відзначено добутки п-амінофенолю як до зміни різних чинників.

Таблиця 1

ТЕМПЕРАТУРА ТА ТРИВАЛІСТЬ НАГРІВАННЯ

№ спроби	Виважка п-хлорфенолю	Амоніяку 25% на см ³	Катализатору (CuSO ₄)	Температура спроби	Тривалість	Добуток амінофенолю на г	Добуток на %	Температура топлення	Переганено п-хлорфенолю	Смоли
16	25	100	4 г	140°	12 год.	7,4	35,0	—	1,5	—
15	„	„	„	165°	5 „	12,5	59,0	164—8	0,25	1,0
11	„	„	„	185°	2 „	13,0	61,0	163—62	0,25	1,0
8	„	„	„	„	3 „	15,25	71,9	152—5	—	—
13	„	„	„	„	5 „	15,5	73,0	153—8	—	1,25
7	„	200	„	200°	2 „	13,0	61,0	160—6	—	0,75

Із результатів спроб, наведених у таблицях, ми бачимо, що коли додержували патенту AGFA, то в 140° протягом 12 годин² добуток амінофенолю був малий—близько 35% теоретичного. Коли температуру збільшувано, добуток більшав, і

¹ В літературі радять осаджувати п-амінофеноль з кислих розчинів самим сульфїтом. Проте, ми в наших спробах з осадженням сульфїтом не мали достатніх результатів: п-амінофеноль цілком від сульфїту не осідав.

² Як зменшити вдвоє пайку амоніяку. Ставлено спроби й точно за патентом, але вони також задовільних наслідків не дали.

в 185° за 5 годин утворюється вже 73⁰/₁₀₀ амінофенолю, а це трохи перевищує добуток, зазначений у патенті.

Щоправда, температура топлення продукту невисока, а це — ознака чималої пайки забрудників. Практично тривалість нагрівання з 185° можна довести до 3 годин, бо від дальшого 2-годинного нагрівання добуток більший тільки на 1⁰/₁₀₀.

Таблиця 2

ПАЙКА АМОНІЯКУ

№ спроб	Виважка п-хлорфенолю	Амоніаку 25% на см ³	Катализатору	Температура	Тривалість	Добуток п-амінофенолю на г	Добуток на 100 г	Температура топлення	Перегнано п-хлорфенолю	Смолі	Об'єм матеріці
10	25	60	4	185°	3 год.	10,40	43,0	162—78	0,25	—	60 см ³
8	•	100	•	•	•	15,25	71,9	152—5	—	—	100 •
3	•	200	•	•	•	13,00	61,0	163—72	—	3	200 •

З таблиці 2 бачимо, що на добутку дуже позначається пайка взятого амоніаку. З 60 см³ 25⁰/₁₀₀-ого амоніаку на виважку 25 г хлорфенолю (це рівновартє з 4 молекулами амоніаку) добуток малий, всього 43⁰/₁₀₀. 100 см³ амоніаку (6,8 мол.) за тих самих обставин дають уже 72⁰/₁₀₀ добутку, а з 200 см³ (12,6 мол.) добутки меншають до 61⁰/₁₀₀. Зменшення добуток від збільшення пайки амоніаку (якщо концентрація його не змінюється) слід, як видно, скласти на розчинність амінофенолю в воді та на втрати його в матеріцях¹.

Дуже важлива, як виявилось, справа з катализатором. Пайка зазначена в патенті AGFA, здається на перший погляд перебільшено велика: мідьні-сульфату беруть майже 20⁰/₁₀₀ проти ваги вихідного продукту. Проте, як виявилось із низки спроб, що ми впорядили з меншими пайками катализатору, разом із зменшенням витрати катализатору меншають добутки.

ПАЙКА КАТАЛИЗАТОРУ

Таблиця 3.

№ спроб	Виважка п-хлорфенолю	Амоніаку 25% на см ³	Катализатору	Темпер. спроб	Тривалість	Добуток п-амінофенолю	Добуток на відсотки	Температура топлення	Перегнано п-хлорфенолю	Смолі
6	25	100	1,0	185°	3 г	11,5	53,5	173—176°	0,5	—
9	•	•	2,5	•	•	14,0	66,0	164—170°	сліди	1,1
8	•	•	4,0	•	•	15,25	71,9	152—155°	—	—
12	•	•	2,0	•	•	12,0	56,0	151—156°	сліди	сліди

¹ Розчинність п-амінофенолю в воді із 0° дорівнює 1,1 г в 100 см³. У наших спробах ми щозмога уникали надмірного розведення розчину, щоб зменшити втрати від цього.

Збільшуючи добутки, мідь разом із тим погіршує добротність продукту, як це видно з температур топлення зразків. Можливо, що витрату каталізатору все ж можна зменшити, збільшивши тривалість спроби. На це спроб ми не робили.

КОНЦЕНТРАЦІЯ АМОНІЯКУ

Таблиця 4

№ спроби	Виважка п-хлорфенолю	Амоніяку на см ³	Концентрація	Каталізатору	Температ. спроби	Тривалість	Добуток п-амінофенолю на 2	Добуток на відсотки	Температура топлення	Переганно п-хлорфенолю
8	25	100	25%	4	185°	3 год.	15,25	71,9	152— 5°	—
17	.	.	33%	"	.	.	17,50	82,5	169—74°	0,25

Коли більшає концентрація амоніяку, як це видно з таблиці 4, то дуже підноситься і добуток і добротність амінофенолю. В спробі з насиченим у хатній температурі амоніяком вийшло 82,5% проти теоретичного (на 12% більше, ніж за патентом AGFA) добутку амінофенолю, доволі світлого з температурою топлення 169—174°. Негативний момент у вжитку насиченого амоніяку — це порівняно високий тиск (до 70 атм. із 185°).

Останній чинник, що ми вияснили, — це значення перемішування під час реакції. Коли змішували хлорфеноль, мідний купервас та амоніяк, то утворювався гомогенний розчин. Можна було думати, що досить один раз добре перемішати суміш, щоб потім провадити процес, уже не розмішуючи. Проте, на спробі виявилось, що добутки в цьому разі набагато меншають.

ЗНАЧЕННЯ РОЗМІШУВАННЯ

Таблиця 5

№ спроби	Виважка п-хлорфенолю	Амоніяку 25% на см ³	Каталізатору	Темпер. спроби	Тривалість	Добуток п-амінофенолю на 2	Добуток на 0,1%	Темп. топлення	Переганно п-хлорфенолю	Смоли	Примітка
8	25	100	4	185°	3 год.	15,25	71,9	152— 5°	—	—	
4	.	.	"	.	.	10,5	50,0	156— 69°	сліди	2,0	Спроба без перемішування під час нагрів.

Здебільшого в наших спробах добутки п-амінофенолю до-рівнювали близько 70% теоретичних. Смолоутворення було порівняно мале, незреагованого хлорфенолю через переганняння і парою кислого розчину виявлено сліди. Для того, щоб звести баланс реакції, ми екстрагували етером матеріці після осадження амінофенолю і досліджували етеровий витяг. Так, приміром,

екстраговано сполучені материці спроб № 8 та 9 (див. табл. 1). Добутки амінофенолю дорівнюють відповідно 72 та 66%). Після переганання етеру добуто 7,5 г темної рідини, а з неї через фракціонування добуто:

200 — 205°	1,0 г
205 — 210°	1,5 „
210 — 220°	2,0 „
Смоли	2,0 „

Друга та третя фракція під час охолодження від заправлення п-хлорфенолем закристалізувалися, а перша фракція не кристалізується навіть від сильного охолодження. Мабуть, це є суміш фенолю з хлорфенолем.

Із інших спроб ми аналогічно дбали по 2—3 г рідини, складеної переважно з незреагованого п-хлорфенолю. Отже, втрати під час реакції треба скласти на незреагований п-хлорфеноль, що чогось держиться в материцях після переганання з парю. Поряд із цим є, як видно, невелика пайка фенолю, як результат відновних процесів під час реакції в автоклаві. Смола, що її витягають етером із материць, розчиняється в лугах, надаючи розчинам інтенсивно-синього забарвлення, що від заокислення перетворюється на блідорожеве, а це є реакція, властива індофенолю, що він утворюється, мабуть, через окиснення п амінофенолю мідним купервасом.

На добротності добуваного п-амінофенолю дуже позначається оброблення початкового продукту реакції. Навіть у тих спробах, де операція нагрівання йшла недостатньо, і продукт через пригорання або недостатнє розмішування виходив дуже осмолений, можна було виділити досить чистий амінофеноль, бо забрудники складені із смол з основними властивостями і виділяються вони з кислого розчину під час його ступеневої нейтралізації содою раніше, ніж осідає сам амінофеноль.

Дуже важливий момент в обробленні добутого продукту є швидке висушування його в вакуумі.

В успішних спробах висушений, неочищений амінофеноль скидався на сірий або буруватий порошок, а загалом виходив світлошоколадний на колір. Температура топлення (див. табл. 1) змінювалася від 150 до 180° (теор. 184°). В кількох зразках ми визначили вміст мінеральних речовин через спопілювання амінофенолю в тиглі. В амінофенолі із спроби № 5 визначено попелу 0,86%. З виявного досліду доведено вміст у попелі слідів заліза; міді не було. Подібні результати добуто й з іншими зразками.

¹ Hale a. Britton. І. с. відзначає відновлення хлорбензолу до бензолу через залізнi стінки автоклава.

Резюмуючи зроблену роботу, можна сказати, що:

1. п-амінофенолю із п-хлорфенолю можна добути над 80% теоретичного добутку із добрими властивостями.

2. Для цього потрібні, відмінно від патентових даних, збільшена температура (185°) та збільшена концентрація амоніяку (до 30%). Тривалість нагрівання можна зменшити до 3 годин, а йку амоніяку — до 100 г на 25 г хлорфенолю.

Надійшло до редакції
4-V 1932 р.

Zusammenfassung

Es wurde die Wirkung von Ammoniak auf das p-Chlorphenol unter Druck studiert. Die Versuche wurden gestellt in der Absicht, den Einfluss der Temperatur, der Dauer des Experiments, der Quantität und der Konzentration von Ammoniak u. anderer Faktoren auf die Ausbeute von p-Aminophenol zu bestimmen. Gefunden wurde, das Aminophenol in verhältnismässig kurzer Zeit (3 Stunden) mit einer Ausbeute bis 83% der Theorie erhalten werden kann.

ПОЛУЧЕНИЕ п-АМИНОФЕНОЛА ИЗ п-ХЛОРФЕНОЛА

А. И. Киприанов, Г. И. Киприанов и М. М. Дашевский

Реферат

Был проведен ряд опытов действия водного аммиака на п-хлорфенол, при которых изучалось влияние на реакцию образования п-аминофенола следующих факторов: температуры опыта, продолжительности нагревания, количества и концентрации аммиака, количества катализатора (меди).

Опыты ставились в стальном автоклаве с мешалкой. Раствор хлорфенола в аммиаке нагревался при размещивании на электрической печи при температуре от 140 до 200°. Затем аммиак отгонялся, сырой аминофенол растворялся в соляной кислоте, вепрореагировавший хлорфенол отгонялся паром, аминофенол осаждался из кислого раствора содой. Полученный продукт имел вид оранжевого или красноватого порошка, быстро темнеющего на воздухе. Температура плавления высушенного в вакууме продукта колебалась в пределах 150—176°.

Влияние различных факторов на выхода и на качество аминофенола видно из таблиц, приведенных в тексте. При 140° выход аминофенола мал, даже при долгом нагревании. При повышении до 185° выход за 5 час. достигает 73% теоретического. Оптимальное количество аммиака — около 7 мол. на 1 мол. хлорфенола. Приходится употреблять значительное количество (до 16% от веса хлорфенола) катализатора медного купороса.

Очень существенно влияние концентрации аммиака. Увеличение от 25 до 33% заметно повышает выход и улучшает качество продукта.

Оптимальные условия, найденные нами для получения п-аминофенола из п-хлорфенола, следующие: 25 г п-хлорфенола нагреваются 3 ч до 185° со 100 см³ насыщенного (33%) аммиака и с 4 г медного купороса. Выход равен 17,5 г или 82,5% теории светло-оранжевого аминифенола с т. пл. 169—174°.

В качестве побочных продуктов наряду с некоторым количеством непрореагировавшего хлорфенола замечены: фенол, индофенолы и немного продуктов осмоления.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИХЛОРИДОВ БЕНЗОЛА В СИНТЕЗЕ КРАСИТЕЛЕЙ

V. Пирокатехин из полихлоридов бензола

А. И. Киприанов и Е. Д. Сыч

(Украинский Институт Прикладной Химии в Харькове)

Обычный способ получения пирокатехина, применяемый в технике, состоит в омылении ортохлорфенола действием щелочи под давлением. Ортохлорфенол рекомендуется готовить прямым хлорированием фенола¹. Однако, при этом всегда получается смесь изомеров, содержащая кроме того фенол, который практически невозможно отделить от ортохлорфенола².

Целесообразнее, поэтому, для получения ортохлорфенола из фенола хлорировать фенол—2,4 - дисульфокислоту, удаляя затем сульфогруппы перегретым паром³.

Для синтеза о-хлорфенола имеется и другой путь; при котором исходным материалом служит о-дихлорбензол. Этот последний способ имеет ряд преимуществ в сравнении с хлорированием фенола, т. к. во первых, о-дихлорбензол отбросный побочный продукт при производстве хлорбензола, составляющий основную массу так называемой этектики полихлоридов бензола, до настоящего времени не находящей себе достаточного применения, и, во вторых, при омылении о-дихлорбензола получается индивидуальный о-хлорфенол.

Метод работы дан в немец. пат. 281175 и заключается в действии на дихлорбензол раствора едкого натра в метиловом спирте под давлением,⁴ выход указан в 80% теории. Минаев

¹ Нем. пат. 76597 и 155631.

² Wähleben В. 42 4370

³ Takagi, Lutani С. 1926 I. 62.

⁴ Подробнее в статье о п-хлорфеноле; Киприанов и Дашевский.

проверил патент на этикетке полихлоридов и получил с выходом 65%, теории смесь хлорфенолов, которую дальше не разделял¹.

Мы более обстоятельно изучили реакцию омыления жидких полихлоридов, имея в виду выделение возможно более чистого о-хлорфенола для получения из него пирокатехина.

Исходным материалом в наших опытах были сырые полихлориды бензола, содержавшие значительное количество хлорбензола.

Они были подвергнуты предвательно четырехкратной фракционированной разгонке из стеклянной колбы с дефлегматором.

Фракции 170—180°, состоявшей в основном из дихлорбензолов, было собрано около 60%.

Из этой фракции вымораживанием при -10° и центрофугированием был удален парадихлорбензол, жидкая часть вновь перегнана с дефлегматором и окончательно собран погон 176—180°, по преимуществу состоявший из о-дихлорбензола (т. к. 179°).

Количество его было около 35% от общего веса взятых полихлоридов. Дальнейшая очистка о-дихлорбензола затруднительна и рациональнее очищать перегонкой уже продукт реакции — о-хлорфенол, т. к. разница в температурах кипения о-и п-изомеров хлорфенола значительно больше, чем у о-и п-дихлорбензола (40° и 6° соотв.).

Реакция омыления и обработка продукта производилась нами так же, как и при получении п-хлорфенола². Выгруженный из автоклава продукт имел обычно вишневый цвет, более темный, чем в случае п-хлорфенолята.

Полученные сырые хлорфенолы подвергались трехкратной разгонке с дефлегматором, причем фракции 172—173°, соответствовавшей о-хлорфенолу, собиралось в среднем около 75%, выше кипящей (200—220°)—около 20%.

Чистота полученного о-хлорфенола определялась анализом на содержание хлора. Эти анализы показали, что в главной фракции (172—173°) содержалась примесь фенола, т. к., вместо теоретического содержания хлора 27,6%, мы получали от 24,5% до 26,2%. Примесь фенола является результатом присутствия в полихлоридах примеси хлорбензола, которую, повидимому, не удалось полностью удалить фракционировкой. Действительно, чистый кальбаумовский о-дихлорбензол дал при омылении о-хлорфенол с содержанием хлора 26,82%, что близко к теоретическому.

Ниже в таблицах приведены результаты поставленных нами опытов.

¹ Журн. Анилокрасочн. промышл. 4—5 (1931) стр. 4.

² Киприянов и Дашевский I. с.

Таблица 1.

Омыление дихлорбензолов раствором NaOH в метил. спирте

№ опыта	Дихлор бенз. в г	NaOH в г	NaOH в мол.	CH_3OH в г	Кагат (Cu)	Прод. нагр.	Темп. ош	Выход х. ор. фен. в г	Выход в 0,070 теор.	Не прореаг. дихлорбенз.	Смоли	Примечание
---------	------------------	-------------------	----------------------	----------------------------	-----------------------	-------------	----------	-----------------------	---------------------	-------------------------	-------	------------

А. Температура и продолжительность нагревания

69	147	120	3	450	2	12 ч.	18°	73	57	43	2,3	
15	"	"	"	343	"	5 "	200°	86,5	67,3	19	мн.	
18	"	"	"	"	"	2,5 "	225°	95,8	74,6	10	15,	
8	"	"	"	"	"	5 "	"	94	73,3	13	мн	

Б. Количество щелочи

16	147	90	2 $\frac{1}{4}$	260	2	2,5	225°	95,5	74,4	16	мн.	
18	"	120	3	343	"	"	"	95,8	74,6	7	16	

В. Концентрация щелочи

18	147	120	3	343	2	2,5	225°	95,8	74,6	7	15	
17	"	"	"	450	"	3	"	94	73,3	13	—	

Г. Катализатор

14	147	120	3	343	—	2,5	225°	88,5	68,9	5	—	
18	"	"	"	"	2	"	"	95,8	74,6	7	—	

Д. Степень перемешивания

19	147	120	3	343	2	2,5	225°	81,7	63,6	8	—	без размеш. качающ. автокла. якорн. мешалка
18	"	"	"	"	"	"	"	95,8	74,6	7	—	
8	"	"	"	"	"	"	"	103	80,2	8	—	

Из опытов видно, что реакция при 225° проходит за 2,5 час., количество едкого натра может быть уменьшено до 2 $\frac{1}{4}$ молекул, медный катализатор особо существенного значения не имеет, Заметно отражается на выходе характер размешивания. Все опыты проводились нами в качающемся автоклаве фирмы *Гоффера*. Опыт, проведенный в автоклаве с внутренней мешалкой, производившей весьма энергичное перемешивание, дал значительное повышение выхода. То обстоятельство, что *Минаев*¹ в своих опытах не имел выходов выше 65%, повидимому, зависело от того, что он проводил работу в автоклаве без размешивания.

В одном из опытов в автоклав был загружен химически чистый ортодихлорбензол (марки „*Кальбаум*“). Опыт, проведенный в обычных условиях (225°, 3 часа) дал заметно меньшее осмоление и выход хлорфенола—83,9% теории, причем продукт кипел в узких пределах и по анализу дал почти теоретическое содержание хлора (см. выше).

¹ Л. с.

Делались попытки избежать применения метилового спирта качестве растворителя. В таблице II-й приведены относящиеся к опыту с этиловым спиртом и с водной щелочью. В опыте водной щелочью к раствору было добавлено 30% ализаринового сла в качестве эмульгатора. Результаты получены с винным спиртом малоудовлетворительные, с водой — отрицательные.

Таблица 2

Дихлор бенз. в г	NaOH в г	Растворитель	NaHO в г	Кат. (Cu) в г	Прод. нагрев.	Темп. оц.	Вых. хлор. фенола в г	Вых. хлф. в 0,0, теор.	Не прореаг. дихлорбенз	Смола
147	120	Мет. сп.	343	2	2,5	225°	95,8	74,6	8	13
"	"	Эт. сп.	"	0,5	2,0	185°	16,5	12,9	106	мн.
"	"	Вода	500	2	9	230°	следы	—	40	"

Омыление о-хлорфенола в пирокатехин может быть произведено действием щелочей¹ или щелочных земель² при температуре выше 185° под давлением. В одном из патентов операцию омыления рекомендуется проводить в посеребренном автоклаве. Выхода при действии щелочи достигают — 83,5% теории³ при действии щелочных земель — 80—90%.

Считая более надежными указания статьи Швитцера⁴, описывающего, повидимому, свой производственный опыт, мы являлись сперва на омылении баритом. Опыт проведенный в условиях, данных автором дал результат отрицательный. В продуктах оказался непрореагировавший хлорфенол, смола, пирокатехин отсутствовал. Выщелачивание обьекта осадка сульфата бария, получающегося после подкисления продукта серной кислотой, оказалось довольно трудным. Поэтому мы отказались от барита и перешли, к раствору едкого щелоча. Ряд опытов, проведенных с 20%-ной щелочью в железном автоклаве при различных температурах дал мало удовлетворительные результаты. Выхода пирокатехина были крайне низки (до 10% теорий), в продукте реакции оказывался неизмененный о-хлорфенол, фенол и смола. Присутствие фенола в продукте мы находили его довольно много — может быть объяснено по следующим причинам: загрязнением фенолом исходного материала, (выше) и восстановительными процессами в железном автоклаве, которые мы наблюдали и с парахлорфенолом⁵. Считая, что неудача опытов могла зависеть от материала аппаратуры, мы установили в автоклаве вставку из красной меди и помеднили

Нем. пат. 84828

" 249939

" 269541

Chem. Ztg. 54, 817 (1930)

Киприанов, Дашевский I. с.

Хем. журнал 989

мешалку и термометрическую гильзу. Это тотчас дало повышение выходов до 35—40%. После ряда попыток поднять выхода выше этих цифр мы посеребрили стакан и все части автоклава, соприкасающиеся с раствором. Это вновь несколько увеличило выхода пирокатехина. Уменьшение концентрации щелочи с 20% до 10% дало возможность достигнуть выхода 72% теории. Выше этого выход пирокатехина поднять не удалось, главным образом по той причине, что мы не имели вполне чистого о-хлорфенола. Загрязнение его фенолом сильно отражалось на выходе. Реакция образования пирокатехина оказалась крайне чувствительной ко всякого рода контактным влияниям. Присутствие железа явно вредило, большое количество меди понижало выхода. Мы заметили также, что при повторных опытах в серебре поверхность серебра покрывалась темным налетом и одновременно падали выхода пирокатехина. После тщательной очистки стакана выход вновь достигал первоначальной величины.

Опыты проводились нами так: в стальной автоклав емкостью 500 см³ вставлялся массивный стакан из красной меди, посеребрённый внутри. В стакан помещалась навеска о-хлорфенола, добавлялся раствор едкого натра и катализатор (медный купорос). Автоклав завинчивался, в течение 30 минут доводился до температуры опыта и затем нагревался при непрерывном действии мешалки. По охлаждении продукт реакции тотчас подкислялся соляной кислотой и трижды извлекался эфиром. Эфирная вытяжка по удалении эфира разгонялась в вакууме при 20 мм. Сперва переходила смесь фенола с хлорфенолом, затем в интервале от 130° до 140° при 20 мм перегонялся пирокатехин.

Неперегоняющийся остаток в колбе заключал смолу. Сводка опытов по омылению о-хлорфенола дана в таблице 3.

Таблица 3

№ опыта	о-хлорфенол в г	NaOH в мол.	Концентр. щелочи	Катал. CuSO ₄ в г	Прод. опыта	Температура	Давление	Выход пирокатех. в г	Выход пирокатех. в %	Непр. о-хлорфен. и фенол	Смола
А. Температура опыта											
23	26	3	10%	0,1	3 ч.	185°	13 атм.	13	58,4	4,5	1,8
29	"	"	"	"	2 ч.	200°	16	13,4	60,2	2,6	3
32	"	"	"	"	"	225°	22	12,9	58	2,7	3,5
Б. Продолжительность нагрева											
31	26	3	10%	0,1	1	185°	13	10,8	44,2	6,6	"
23	"	"	"	"	3	"	"	13	58,4	4,5	1,8
24	"	"	"	"	5	"	"	13,5	60,7	3,1	1,9
22	"	"	"	"	1	200°	16	12,6	56,5	5,2	1,8
21	"	"	"	"	2	"	"	15,7	71,5	2,2	2,7
20	"	"	"	"	4	"	"	15,8	71,8	2,3	1,8
19	"	"	"	"	7	"	"	15,8	71,8	4,8	3

№ опыта	o-хлорфенол в г	NaOH в мол.	Концентр щелочи	Катализатор CuSO_4 в г	Прод. опыта	Температура	Давление	Выход пирокатех. в г	Выход пирокатех. в %	Непрор. хлорфенол и фенол	Смола
---------	-----------------	-------------	-----------------	---------------------------------	-------------	-------------	----------	----------------------	----------------------	---------------------------	-------

В. Количество щелочи

37	26	2	100%	0,1	2	200°	16	11,6	52,1	3,1	3,5
34	"	2,5	"	"	"	"	"	13	58,4	2,6	3
33	"	3	"	"	"	"	"	13	58,4	1,6	3,5

Г. Концентрация щелочи

21	26	3	100%	0,1	2	200°	16	15,7	71,7	2,2	2,7
17	"	"	20%	"	4	"	"	11	49,4	7,2	3,2

Д. Материал аппаратуры

36	26	3	100%	0,1	2	200°	16	15,6	71	1,5	2,5 ¹
29	"	"	"	"	"	"	"	13,4	60,2	2,6	3 ²
38	"	"	"	"	"	"	"	14,8	66,6	1,5	3,5 ³
39	"	"	"	"	"	"	"	0,6	2,7	16,6	2,7 ⁴

В таблице 3 обращает на себя внимание то обстоятельство, что выход пирокатехина в известных пределах мало зависит от температуры и продолжительности нагрева. Выход пирокатехина за 2 часа нагревания при 200° (опыт № 2) не отличается от выхода за 7 часов (опыт № 19). Выход при 185° (опыт 23) отличается от выхода при 225°. Это могло зависеть от того, что по мере омыления хлорфенола растет и осмоление продукта. Однако данные наших опытов не всегда с этим согласуются.

Наиболее сильно влияют на выход два фактора: концентрация щелочи и материал аппаратуры. Уменьшение концентрации щелочи до 10% резко сказывается на выходе в сторону его понижения.

В параллельных опытах, поставленных в железном, медном, серебряном стаканах выяснена непригодность железной аппаратуры. Между аппаратурой из меди и из серебра разница не большая.

В тех же условиях, в каких раствор каустика дал нам 71% выхода пирокатехина, мы поставили опыты с баритом и содой. Результаты их приведены ниже.

¹ Очищен. сереб. стакан.

² Тоже после неск. опытов.

³ Медн. стакан

⁴ Железн. автоклав.

Таблица 4.

№ опыта	о-хлорфенол в %	Щелочь в %	Концентр.	Катализ. CuSO_4	Прод. опыта	Температура	Выход пирокатех. в %	Выход в %	Непрореаг. хлорфен и фенол	Смола
28	26	Барит 160	40%	0,1	9 ч.	170°	8,7	39,1	9,5	1,9
35	"	Сода 27	10%	"	2 "	200°	1,8	8,8	9,6	7,3

И барит и сода действуют на хлорфенол значительно слабее едкого натра. С содой идет сильное осмоление.

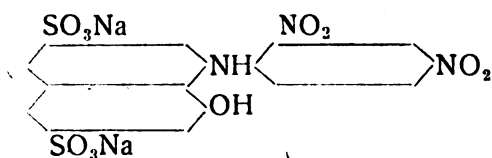
Полученный в ряде опытов сырой пирокатехин собирался при перегонке в вакууме при температуре 130°—140° при 20 мм. Продукт имел вид белой кристаллической массы, средняя проба из ряда опытов дала темп. плавл. 96—102° (теория 104°). Перекристаллизованный один раз из бензола пирокатехин плавился при 104°.

Надѣшло до редакціи
4-V 1932 г.

ЧОРНИЙ МОНОАЗОБАРВНИК НА ШЕРСТЬ

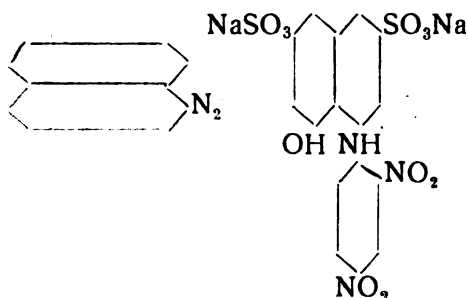
В. Г. Гулінов.

В цьому журналі вже описано¹ нітробарвник із 1-аміно-8-нафтоль-3,6-дисульфокислоти та динітрохлорбензолу з будовою.



Цей дериват Н-кислоти вжито за азокомпонент на комбінацію з ним діазотованого альфанафтильаміну. При цьому добуто барвник, що забарвлює шерсть у кислотній ванні 5% у чорний колір із трохи корицевим відтінком. Він відзначається достатньою тривкістю проти світла та миття.

Будова барвнику така:



Діазотований альфанафтильамін комбінують із відзначеним попереду нітробарвником у температурі, не більшій за 7°. В розчині його є надвишок соди.

Через добу стояння азобарвник висолюють із розчину 20%-ми соли на об'єм в 80°, потім охолоджують і через 10—12 годин відфільтровують та сушать.

Надійшло до редакції
4-V 1932 р.

¹ В. Г. Гулінов.

ЧЕРНЫЙ МОНОАЗОКРАСИТЕЛЬ ДЛЯ ШЕРСТИ

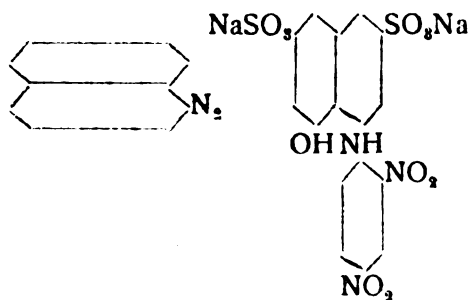
В. Г. Гулинов

Реферат

В этом журнале был уже описан нитрокраситель из 1-амино-8нафтол-3,6-дисульфокислоты и динитрохлорбензола.

Этот дериват Н-кислоты был применен в качестве — азокомпонента для комбинации с ним диазотированного альфанафтиламина, при чем был получен краситель, окрашивающий шерсть в кислой ванне 5% в черный цвет с несколько коричневым оттенком и обладающий достаточными прочностями к свету и мытью.

Краситель имеет следующее строение:



О ПРИМЕНЕНИИ УКРАИНСКИХ ТРЕПЕЛОВ В ЦЕМЕНТНОЙ И ОГНЕУПОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

П. П. Будников и В. В. Беловодский

(Из Центральной Лаборатории «УКРОГНЕУПОРЫ»)

В момент гигантского социалистического строительства нужны колоссальные количества стройматериалов и вяжущих веществ. Существующие цементные заводы Союза не могут уже полностью удовлетворять всю потребность на вяжущие материалы, а потому необходимо с одной стороны дальнейшее строительство заводов, а с другой — повысить производительность существующих предприятий, путем введения гидравлических или нейтральных добавок при помоле цементного клинкера.

Среди существующих добавок особое внимание заслуживают шлаки доменных печей, трепела и мел.

В данной работе мы останавливаем свое внимание на трепелах.

Геологические изыскания, произведенные в разнообразных местностях нашего Союза, обнаружили большие отложения этого ископаемого. Обладая разнообразной структурой от плотно-слежавшейся массы, представляющей довольно значительное сопротивление раздавливанию до рыхлого и рассыпчатого состояния, он обладает всегда некоторой гидравлическостью, т. е. способностью схватываться в присутствии воды. При изучении трепелов под микроскопом, в некоторых случаях в них обнаруживается присутствие кремнеземистых панцрей мелких животных, тогда как обычно их нельзя найти. Это обстоятельство заставляет предположить, что в большинстве случаев трепел является вторичным отложением первоначальных залежей панцрей диатомей, образованных водой. Этим предположением можно было бы объяснить вышеприведенную разность в структуре.

Использование трепелов в качестве гидравлических добавок у нас началось совсем недавно. Если раньше введение веществ, хотя и обладающих гидравлическостью, в состав цемента рассматривалось а priori, как явление, имеющее скорее теоретический смысл, нежели практический, в наше время это обстоятельство приобретает порвостепенное значение. Согласно различным исследованиям выяснилось, что во многих случаях присутствие в цементе трепела не только не понижает качества раствора, наоборот, улучшает его, не говоря уже об уменьшении себестоимости, вырабатываемого цемента. Идя навстречу требова-

ниям промышленности, мы провели в Центральной лаборатории ряд исследований в направлении возможного использования трепелов Украины для цементной, огнеупорной промышленности и электротехники.

Приводим химический состав изученных нами в разное время сумских и кутейниковских трепелов.

Таблица 1

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СУМСКИХ ТРЕПЕЛОВ

	Месторождение	Пот. прок.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
1	г. Сумы, трепеловидный песчанник	4,52	77,8	10,37	2,87	1,32	1,21
2	Тоже	4,34	81,14	5,92	5,20	2,24	1,14
3	Тоже	10,02	55,15	6,32	9,20	12,52	1,04
4	Тоже	8,28	72,56	4,19	2,07	8,44	1,27

Таблица 2

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КУТЕЙНИКОВСКИХ ТРЕПЕЛОВ

№№ образц.	№№ скважин	Глубина		Потеря прокалин	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	
		От	До							
1	28	44	17,0	35,5	3,56	79,12	8,55	2,05	2,44	0,13
2	29	44	2,0	9,0	4,88	77,72	11,79	2,93	1,32	0,08
			11,5	17,0						
3	30	44	35,5	42,5	3,84	78,32	9,79	4,89	1,96	0,13
4	31	37	11,5	35,0	3,20	86,48	4,64	4,40	1,84	Следы
5	32	37	40,5	51,90	4,72	78,36	6,37	6,19	3,96	0,12
6	33	29	16,0	34,0	3,56	79,00	6,61	6,03	2,68	0,08
7	34	29	34,0	48,0	3,16	80,84	7,62	3,26	1,92	Следы
8	35	29	49,0	61,5	3,28	79,84	5,44	4,46	5,32	.
9	36	38	25,7	34,0	3,32	86,24	4,04	3,32	1,82	0,12
10	37	38	35,0	45,0	4,12	79,88	7,35	5,05	0,64	0,02
11	38	38	46,0	54,5	2,88	80,84	5,94	5,86	1,98	0,04
12	39	38	55,0	64,0	2,76	82,36	5,55	5,05	2,40	0,07
13	40	38	65,0	73,0	4,18	75,28	8,02	5,54	4,04	Следы
14	41	38	74,0	80,5	3,12	78,80	6,83	5,05	3,16	0,05
15	42	22	24,5	37,0	3,76	79,20	6,51	5,21	2,69	Следы
16	43	22	38,5	42,5	2,64	78,92	8,58	5,70	2,65	.
17	44	35	26,5	33,5	5,60	78,26	8,22	5,38	1,20	0,12
18	45	30	23,4	34,2	3,76	80,38	9,20	6,20	0,52	0,12
19	46	40	5,0	14,6	2,36	85,24	6,01	4,39	1,68	0,10
20	47	22	10,6	22,5	3,08	89,72	3,69	1,63	2,44	0,06

	№№ образц.	№№ скважин	Глубина		Потеря прокалив	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
			От	До						
21	48	23	17,0	22,0	2,44	84,60	6,89	4,23	1,40	0,06
			25,0	35,5						
22	49	25	24,33	39,2	4,44	78,10	10,78	5,54	4,16	0,15
23	50	25	40,2	45,1	3,12	82,00	4,61	4,23	3,28	0,08
24	51	24	16,0	28,0	3,24	83,60	5,81	3,91	3,24	0,10
25	52	28	5,1	22,0	3,32	82,68	9,58	3,26	1,84	0,10
26	53	28	22,0	30,5	4,28	82,20	6,92	4,88	1,44	0,06
27	54	13	0,8	0,8	15,00	54,40	7,77	4,07	16,16	0,14
28	55	13	8,0	20,5	4,12	63,12	17,57	3,91	11,00	0,10
29					3,80	82,32	4,33	3,99	3,44	0,52
30					4,80	78,36	8,81	4,79	2,02	0,88
31					4,60	77,84	6,14	5,58	4,44	1,48
32					4,16	84,76	4,65	4,15	0,76	1,96
33					4,32	83,56	4,53	3,67	1,96	0,24
34					4,00	82,28	5,77	3,19	3,40	0,38
35					2,68	83,24	4,58	6,38	1,04	1,16
36					3,80	84,60	5,65	3,35	0,73	0,44
37					3,16	79,48	6,44	8,64	0,28	0,38
38					2,20	88,12	5,65	2,71	0,52	0,54
39					2,08	88,88	4,93	3,19	0,44	0,46
40					2,72	82,52	8,25	3,99	1,66	0,74
41	П а с п о р т а				3,28	77,16	9,53	4,47	4,31	0,80
42					2,40	86,48	5,69	3,19	0,84	0,80
43	н е т				9,92	75,36	5,69	3,19	5,88	0,38
44					3,24	84,84	5,89	2,55	0,90	0,18
45					3,64	84,72	4,81	2,23	1,23	0,58
46					4,20	84,56	5,13	3,83	0,67	0,48
47					6,20	78,56	8,73	4,47	0,89	1,17
48					4,44	76,60	7,70	5,30	1,85	1,22
49					5,00	77,32	8,61	4,15	0,78	1,40
50					3,88	79,48	6,26	5,30	3,92	0,95
51					4,44	81,96	7,85	3,51	1,00	1,45
52					5,88	77,92	8,06	3,66	4,37	0,44
53					4,20	83,32	5,14	4,78	0,95	0,94
54					3,88	87,52	1,53	3,83	1,29	0,46
55					5,92	81,92	6,06	3,66	0,92	1,17

№№ по пор.	Составные части цемента	В %/о/о	Тонкость помола		Колич. воды д/затвор. в %/о/о	
			Сито в 900 отв./см ²	Сито в 4900 отв./см ²	1 : 3	
I.	1) Кутейниковск. трепел.	15	} 0,8	15,0	13,6	8,3
	2) Амвросиевск. портланд-цемент	85				
	3) Амврос. портл. цемент	100	} 0,5	14,8	24,5	7,1
II.	Сумской трепеловидный песчаник (поверх. слой)	10	} 1,4	13,9	31,0	8,0
	Портл. цемент клинкер. Амвросиев- ского завода	90				
	Сумской трепеловидн. песчаник (глуб. 3 м)	10	} 1,1	13,6	30,8	8,0
	Портл. цемент клинкер Амврос. завода	90				
	Сумской трепеловидн. песчаник (глуб. 8 м)	10	} 1,2	13,9	28,3	7,6
	Клинкер Амврос. зав.	90				
	Клинкер	98	} 1,2	14,5	25,9	7,1
	Гипс Артемовск. месторожд.	2				
III.	Сумской трепеловидн. песчан.	20	} 2,5	15,0	33,25	8,4
	Амвросиевск. цемент	80				
	Амвросиевск. портланд-цемент д/сравнения	100	} 2,9	16,5	26,1	7,2
IV.	Трепел Кутейниковск. карьеров (обр. с восточн. стороны)	10	} 2	12,0	32,0	7,45
	Амврос. портл. цемент.	90				
	Трепел Кутейник. карьеров	15	} 1,8	13,4	34,3	8,65
	Портл. цем. Амврос завода	85				
	Трепел (обр. из балки Круглых, шурф № 1 глуб. 15,40 м)	10	} 1,5	11,8	31,2	8,2
	Портл. цемент Амврос.	90				
	Трепел Кутейник. карьер.	15	} 1,9	12,1	32,7	8,45
	Портл. цемент Амвросиевск.	85				
	Трепел Кутейниковск.	25	} 2,1	12,3	39,3	9,5
	Цемент Амвросиевск.	75				
	обр. балки Круглых шурф № 23 глуб. 1 м 49	10	} 2,8	11,6	33,7	8,7
	Портл. цемент Амврос.	90				
	Трепел Кутейниковск.	15	} 1,7	12,4	36,7	9,05
Портл. цемент Амврос.	85					
Портл. цемент Амврос.	100	} 1,7	13,8	25,7	7,45	

Таблица 3

Время схватывания		Время сопот. разрыву в кг/см ² 1:3			Время сопот. раздавл. в кг/см ² 1:3			Равном. изменения объема	Средн. уд. в. из 2-х опр.
Начало	Конец	7 дн.	28 дн.	2 мес.	7 дн.	28 дн.	2 мес.		
1 ч. 30 м.	2 ч. 02 м.	12,9	22,1	—	142	306	—	выдер.	—
4 ч. 20 м.	6 ч. 05 м.	17,9	22,0	—	276	425	—	выдер.	—
6 ч. 30 м.	8 ч. 20 м.	15,3	20,5	—	225	364	—	—	—
5 ч. 05 м.	7 ч. 00 м.	13,3	21,2	—	220	357	—	—	—
4 ч. 50 м.	5 ч. 50 м.	15,0	21,0	—	248	400	—	—	—
6 ч. 15 м.	7 ч. 55 м.	12,9	17,7	—	228	331	—	—	—
3 ч. 50 м.	6 ч. 00 м.	18,1	28,5	—	211	384	—	—	—
6 ч. 00 м.	8 ч. 55 м.	11,5	13,6	—	158	253	—	—	—
4 ч. 40 м.	8 ч. 35 м.	14,4	24,0	29,7	152	267	336	выдер.	12,36
4 ч. 50 м.	7 ч. 53 м.	16,4	26,4	33,1	171	320	352	.	—
5 ч. 05 м.	8 ч. 20 м.	14,4	26,6	32,4	147	279	387	.	—
4 ч. 20 м.	8 ч. 20 м.	15,5	24,8	31,3	157	302	428	.	2,40
3 ч. 55 м.	8 ч. 05 м.	13,4	26,1	29,4	124	289	348	.	—
5 ч. 40 м.	9 ч. 00 м.	16,2	23,4	31,3	162	260	347	.	—
5 ч. 00 м.	8 ч. 15 м.	10,9	20,7	32,6	129	265	318	"	2,46
4 ч. 40 м.	7 ч. 05 м.	8,3	19,4	20,4	132	276	367	.	—

Трепела, как гидравлическая добавка к портланд-цементу

Трепела добавлялись к цементу в количестве 10 и 20% (от веса цемента) при помоле портланд-цементного клинкера в лабораторной мельнице.

Полученный цемент подвергался испытанию по союзному стандарту.

Результаты испытания приведены в таблице 3.

Выводы.

На основании приведенных результатов исследования можно сделать вывод, что все, изученные нами трепела, являются активной добавкой к портланд-цементу Амвросиевского завода. Механическая прочность портланд-цемента, сопротивление разрыву, скорость схватывания и прочие показатели ничуть не ниже, чем в случае портланд-цемента и во многих случаях выше.

Трепельный легковесный кирпич

В качестве добавок к шихте брались отбросы слюды и асбеста 4-5 сорта; в качестве связывающего материала применялась огнеупорная Часов-Ярская глина марки „Р“.

Трепел предварительно высушивался при 105–110° С, затем измельчался в шаровой лабораторной мельнице до такой величины частиц, чтобы они проходили без остатка через сито: 1) 900 отв. $см^2$, и 2) 36 отв. $см^2$.

К измельченному трепелу добавлялись в соответствующих количествах измельченные: глина, асбест, (отбросы Уральского асбеста и слюда Мариупольского месторождения). После тщательного смешения слюды или асбеста с трепелом добавлялась глина „Р“ в количестве 25%. Из полученной массы формовались образцы размером 3 × 6 × 12 см которые затем сушились, обжигались при температуре в 1000° в силитовой электрической печи УДО.

Полученные образцы подвергались исследованию, результаты которых помещены в таблице 4, при тонкости помола трепела— сито 900 отв./ $см^2$ без остатка и в таблице 5— при тонкости помола трепела — сито 36 отв./ $см^2$ без остатка.

Таблица 4

№№ испытаний по порядку	№№ партий	Состав шихты			Состав шихты			Количество воды для замеса	Усадка 1050°С в %	Температура обжигания	Усадка + усадка в %	Обменная пористость в %	Объемный вес
		75% смеси + 25% глины			75% смеси + 25% глины								
		Трепел	Асбест	Глина	Трепел	Слюда	Глина						
1	I	60	40	25%	—	—	50,0	6,58	1050°С	12,66	39,4	1,51	
2	"	80	20	"	—	—	52,5	5,83	"	8,58	44,5	1,30	
3	"	90	10	"	—	—	57,5	7,75	"	10,66	46,2	1,24	
4	"	—	—	—	60	40	48,5	5,66	"	6,25	47,0	1,22	
5	"	—	—	—	80	20	54,5	6,16	"	6,83	49,8	1,16	
6	"	—	—	—	90	10	56,0	7,0	"	7,50	49,8	1,15	
7	II	60	40	—	—	—	50,0	7,4	"	12,50	44,1	1,2	
8	"	80	20	—	—	—	57,5	9,83	"	14,75	43,0	1,17	
9	"	90	10	—	—	—	58,7	9,83	"	13,60	37,3	1,36	
10	"	—	—	—	60	40	50,0	6,25	"	7,50	45,7	1,31	
11	"	—	—	—	80	20	56,7	8,66	"	11,00	46,8	1,28	
12	"	—	—	—	90	10	57,5	8,66	"	11,90	42,3	1,30	
13	III	60	40	—	—	—	51,2	8,66	"	13,50	32,6	1,60	
14	"	80	20	—	—	—	52,5	9,5	"	13,40	33,9	1,51	
15	"	90	10	—	—	—	57,2	10,0	"	13,83	35,8	1,43	
16	"	—	—	—	60	40	50,0	6,66	"	12,00	31,3	1,25	
17	"	—	—	—	80	20	53,0	7,50	"	11,50	35,1	1,48	
18	"	—	—	—	90	10	54,5	7,50	"	14,75	31,7	1,52	

Таблица 5

№ псп.	№ партии	Состав шихты			Состав шихты			Качество воды для замеса	105°С в %	Температура обжига	Усадка в %	Объемная пористость в %	Объемный вес	
		75% смеси + 25% глины		75% смеси + 25% глины		Трелел	Слюда							Глина
		Трелел	Асбест	Трелел	Глина									
1	1	60%	40%	—	—	—	—	50,0	6,16	1050°С	9,00	46,8	1,32	
2	1	80	20	—	—	—	—	57,5	6,25	"	8,75	51,7	1,18	
3	1	90	10	60	—	25	—	53,7	6,75	"	8,66	47,5	1,23	
4	1	—	—	80	—	"	"	60,0	7,16	"	10,00	52,1	1,17	
5	1	—	—	90	—	"	"	58,7	6,66	"	7,45	54,0	1,10	
6	1	—	—	—	—	"	"	57,8	7,25	"	8,83	51,7	1,14	
7	II	60	40	—	—	—	—	50,0	8,20	"	11,58	42,9	1,41	
8	1	80	20	—	—	—	—	54,2	8,16	"	13,30	41,8	1,42	
9	1	90	10	—	—	—	—	55,0	8,15	"	12,50	43,4	1,35	
10	1	—	—	60	—	40	—	52,5	6,66	"	7,50	47,7	1,25	
11	1	—	—	80	—	20	—	54,2	7,02	"	8,46	50,3	1,18	
12	1	—	—	90	—	10	—	53,5	8,16	"	10,66	58,0	1,26	

Образцы, сформованные из смеси Кутейниковских трепелов, Часов-Ярской глины "Р", асбестовых и слюдяных отходов, подвергались испытанию на теплопроводность.

Теплопроводность образцов определялась путем нагревания их с одного конца газовым пламенем и измерения температур термометрами, установленными в разных местах образцов по их длине. Расчет производился по формуле:

$$W = \frac{\lambda F (T_2 - T_1)}{D}$$

Теплопроводность определялась при температурах до 600°.

где W = кол. калорий тепла в наблюдаемый промежуток времени и при наблюдаемой температуре

λ = коэффициент теплопроводности = $\frac{\text{Cm. Sec. Grad.}}{\text{Cal}}$

F = площадь нагреваемой стенки

D = толщина стенки

T₂T₁ = разности температур между передней и задней стенками

Кoeffициент λ для средних температур взят равным: при

605° = 0,000260

350° = 0,000220

175° = 0,000200

Соответственно теплопроводность найдена в среднем для кирпичей:

Сырец № 7 (см. таблицу 4)	. . .	175 = 0,02	мол. кал. в минуту
		350 = 0,02	" " "
		605 = 0,014	" " "
Кирпич № 5	" "	175 = 0,006	" " "
		350 = 0,004	" " "
		605 = не определено	" "
" № 18	" "	175 = не определено	
		350 = 0,030	
		605 = 0,009	
" № 19 (см. таблицу 5)	. . .	175 = 0,012	
		350 = 0,013	
		605 = 0,010	
Кирпич обожжен. № 3 (см. таб. 4)	. . .	175 = 0,011	
		350 = 0,0017	
		605 = 0,003	
" № 10	" "	175 = 0,007	
		350 = 0,006	
		605 = 0,005	
" № 14	" "	175 = 0,019	
		350 = 0,017	
		605 = 0,008	
" № 10 (см. табл. 5)	. . .	175 = 0,006	
		350 = 0,006	

Выводы:

Данные исследования показывают, что и в этом случае оказалось возможным изготовлять кирпич с объемной пористостью до 50% (49,8%), при тонкости помола трепела — сито 900 отв./см² без остатка и до 58% при тонкости помола трепела — сито 5 отв./см² без остатка. Между теплопроводностью сырцового и обожженного кирпича нет большой разницы. Лучшие результаты получились для образцов №№ 5 и 10, т. е. для шихт, в которые входят обросы слюды. Полученный изоляционный кирпич следует применять в тех частях печи, где температура не превышает 750° С.

ОПЫТЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТРЕПЕЛЬНОГО КИРПИЧА С ПРИМЕСЬЮ ЧАСОВ-ЯРСКОЙ ГЛИНЫ

Таблица 6

Состав смеси	Кол. воды д/за- творен. в %/0/0	Усадка в %/0/0	Температура обжига	Усадка + усад- ка в %/0/0	Огнеупорность	Врем. сопротивл. сжатия в кг см ²	Водопоглощае- мость в %/0/0	Объем пористости
Кутейников. трепела Глины „РВ“	60 40	} 45,5 7,02	1000°	9,16	Не оп.	Не оп.	24,48	36,65
Кутейник. трепела Глины „РВ“	80 20							
Кутейник. трепела Глины „РВ“	90 10	} 55,0 8,41	"	10,08	"	33,77	42,47	
Кутейник. трепела Балык Днепропетров- ский № 15	90 10							} 64,3 8,5
Кутейник. трепела Балык Днепропетров- ский № 15	85 15	} 61,1 7,75	"	9,1	1425	244	39,55	
Кутейник. трепела Балык Р ₂ № 10	90 10							} 63,5 8,25
Кутейник. трепела Балык Р ₂ № 10	85 15	} 59,9 9,05	"	9,7	1430	316	36,89	

Выводы:

Исследования показывают, что из Кутейниковского трепела и Часов-Ярской глины можно получать кирпич с объемной пористостью до 50%.

При других исследованиях были взяты также трепела Кутейниковских месторождений (присланы б. „УКРМИНО“).

Сюда относятся:

1. образец с восточной стороны карьера глубиной 12,40 м;
2. образец карьера у балки Круглик, проба шурфа № 21 с глубины от 3,15 м до 15,40 м;
3. образец шурфа № 23; глубина от 1,4 до 23,6 м однородный массив трепела.

Надійшло до редакції
25-V — 1932 р.

ВІДПОВІДЬ НА ПРИМІТКУ РЕДАКЦІЇ УКРАЇНСЬКОГО ХЕ- МІЧНОГО ЖУРНАЛУ ДО СТАТТІ „О ПОЛУЧЕНИИ КУМА- РОНА ПО СПОСОБУ КРЕМЕРА И ШПИЛЬКЕРА“

В примітці до статті про добування кумарону, зокрема про відділення цього вуглеводню з технічної кумаронової смоли [Укр. хем. ж. VI. 171 (1931)] редакція зауважує, що кумарон легко полімеризується, а через те його не можна виділити з технічної кумаронової смоли гаданими пайками.

Вважаємо за потрібне пояснити, що вжиту на спроби технічну кумаронову смолу добуто в півзаводській установі за обставин, подібних до обставин лябораторного добування цієї смоли. А саме: на полімеризацію вживали 1—1,5% об'ємних сульфатової кислоти, бензолеві вуглеводні відганяли від продуктів полімеризації, користаючи з перегрітої до 200—220° пари (метода Кремера та Шпількера). Коли припустити, що тут сталася глибока полімеризація кумарона (до полікумарону), а це як видно, редакція й має на увазі, то це може бути і в обстанові лябораторної спроби.

Отже, до невдачі спроби виділити кумарон із технічної смоли спричинилася не легка полімеризація цього вуглеводню, а недостатня пайка його у вихідному сольвенті, вжитому на добування смоли. Сольвент, як уже сказано, кипів у границях 120—200°, а в добутій із нього смолі переважали продукти полімеризації інших вуглеводнів.

Н. Бурда

Відповід. редактор Н. А. Ваяшко
Техкер. Подольський Ц. І.
Здано до друку 31-VIII 32 р.
Підписано до друку 20/XI—32 р.
Формат паперу 62x94 см. 35 кгр. 3²/₄.
Папер. арк. в 1 прим.
Тираж 1000
Друк. знак. в 1 папер. арк. 106 т.

LIBRARY

171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200

УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

Гом VII

1932 рік

Кн. 3

ЗАВОДСЬКІ ДОСЛІДИ ДОБУВАННЯ СУПЕРФОСФАТУ З КРО-
ЛЕВЕЦЬКИХ ФОСФОРИТІВ І З ЇХ СУМІШІ З ПОДІЛЬСЬКИМИ
ФОСФОРИТАМИ

Л. М. Хаїт

(Укр.НІУ, технологічний відділ)

Щоб перевірити результати лабораторних дослідів щодо одержання суперфосфату з низьковідсоткових українських фосфоритів і їх сумішей з високовідсотковими подільськими фосфоритами й апатитовими концентратами, Укр.НІУ намітив поставити низку заводських дослідів добування суперфосфату на українських суперфосфатних заводах.

Перші дослідів поставлено в лютому й квітні 1931 р. з метою одержати суперфосфати з кролевецьких фосфоритів і їх суміші з подільськими фосфоритами.

Дослідів ставив Укр.НІУ з участю заводських робітників.

Під час переведення дослідів вивчали такі фактори:

1. Можливість за заводських умов досягти такого змішування фосфоритів у дробарці, щоб одержати однорідне щодо вмісту P_2O_5 фосфоритове борошно перед його вступом до казана Лоренца.

2. Чи ускладняється робота устаткування, коли одержувати суперфосфат з кролевецьких фосфоритів або з їх сумішей з подільськими фосфоритами.

3. Вплив кількісних співвідношень реактивних мас сульфатової кислоти й фосфоритового борошна на фізичні та хемічні властивості одержуваного суперфосфату.

4. Вплив концентрації кислоти на хемічні й фізичні властивості суперфосфату.

5. Вплив домішок кролевецького фосфориту на коефіцієнт розкладання суперфосфату.

За пляном, що його розробив Укр. НІУ спільно з представниками заводу, треба було зробити 3 варки суперфосфату з подільського фосфориту, 2 варки суперфосфату з чистого кролевецького фосфориту й залежно від одержуваних результатів перших варок зробити потрібну кількість варок з сумішей, але з таким розрахунком, щоб дістати суперфосфат з умістом 12,5% до 14% асиміляційної P_2O_5 . За відсутністю достатньої кількості сировини й потрібних умов для переведення дослідів (ненормальна робота реакційного відділку) довелося обмежитись переведенням лише 8-ми дослідів, з яких один дослід переведено з чистим кролевецьким фосфоритом, один дослід з кролевецьким фосфоритом, що мав невелику домішку подільського фосфориту (12,6%), два дослід з чистими подільськими фосфоритами. Інші досліді провадили з сумішами при різних співвідношеннях.

Кролевецька сировина, з якої ми користувалися, надійшла з станції Макошино. Увесь фосфорит був у вигляді гальки, яка була почасти забруднена з поверхні. Сировина була вогка через несприятливі умови транспорту та переховування.

Уміст P_2O_5 в фосфориті першої одержаної партії з переобчисленням на суху речовину становив 19,5%, другої партії 19,8%.

Обчислюючи витратну норму сульфатової кислоти, приймали, на підставі заводських даних та даних Укр. НІУ, уміст півторачних оксидів у кролевецькому фосфориті 4,5%, уміст CO_2 — 3,41%.

Подільська сировина для перших 3-х дослідів була високоякісна з умістом P_2O_5 , що дорівнював 35—36%, для інших дослідів якість сировини була нижча (близько 32%). Уміст півторачних оксидів у подільському фосфориті на підставі заводських даних рахували 3,5%, уміст CO_2 — 1,5%.

При роботі на суміші фосфорит подавали з склепу — вагонетками певної ваги до двох дробарок. Кролевецька сировина надходила на першу дробарку, подільська на другу дробарку.

Сировину зважували вагонеточними терезами, розташованими біля дробарки. Після дробарок фосфорити потрапляли на один транспортер, де і відбувалося перше часткове перемішування.

При правильній розстановці робітників, подавання сировини до дробарок відбувалося в зарані заданому співвідношенні і, коли регулювати як проходить кролевецький фосфорит через дробарки, перемішування сировини відбувалося рівномірно. Дальше перемішування фосфоритів відбувалося в бункерах сушильного барабані, сепараторі, аби на ситах, транспортері тощо.

Продукційність млина при роботі з кролевецькими фосфоритами була вища за продукційність при роботі на подільських фосфоритах. Ламання, спрацьовування устаткування не спостерегали.

Регулювати подавання крелевського фосфориту в дробарку доводилось через те, що через невеликий розмір гальки крелевського фосфориту щелепи дробарки його не затримують і він просипається через щілину, не зазнавши процесу дроблення. Розмір фосфоритової гальки після дробарки майже такий самий, як і до дробарки.

Провалили досліди перепускати фосфорит безпосередньо на ринграл, обминаючи дробарки й в цьому разі розмелення сировини відбувалося дуже легко. Ламання та спрацьовування устаткування не спостерігали. Зазначені досліди довели, що крелевські фосфорити не потребують дроблення й можуть безпосередньо надходити до млина; їх треба лише попередньо підсушити.

Фосфоритове борошно просівали так на ситах, як і в сепараті. Борошно, яке перепускали через сепаратор, мало більшу тонину млива, рівняючи до борошна, яке просівали через сито. Сепарувати все фосфоритове борошно, одержуване підчас переведення дослідів не пощастило, бо це загрожувало перестоями робітників та устаткування. Починаючи з досліда № 78, але за винятком досліда № 144, більшу частину борошна перепускали через сепаратор.

Борошно перед подаванням його до казана Лоренца зважували на півавтоматичних терезах.

Відсипка, як це бачимо в таблиці, коливалася від 350 кг до 410 кг. Об'єм вимірника для сульфатової кислоти становив 212 л.

Кислоту вживали міцністю 51—49°Be'. Змінюючи відсипку борошна, витрату кислоти для різних спроб одержували, як це бачимо з таблиці, у границях +4% надвишки—10—15% нестачі проти норм Грюбера. Зменшити дозування кислоти на такий великий відсоток проти норм Грюбера довелося з метою запобігти одержання мокрої суперфосфату, бо тягу у камері Венка майже не було: тяг становив лише 3—7 мм водяного стовпа замість потрібних 35—45 мм.

Для першої спроби з Подільськими фосфоритами, результати якої не зазначені в таблиці, була взята відсипка борошна 350 кг на 212 л кислоти 51°Be' і суперфосфат одержали мокрий.

Для другої спроби № 69 відсипку збільшили до 360 кг борошна на ті самі 212 л кислоти. Отже в цьому разі дозування кислоти було зменшеним на 10%. Але суперфосфат одержали все-ж трохи вогким; тому дозування кислоти для дальшої спроби № 75 ще зменшили.

Час перемішування в казані Лоренца тривав 1 хвилину (за винятком одного випадку—0,8 хв.). Дальше перемішування загрожувало згущенням „замісу“ та перестоем устаткування. Розтекання „замісів“ у камері було цілковитим. Камера наповнювалася майже вщерт, вмещаючи близько 30 т борошна,

що вважається за нормальне. У всіх випадках досліди проваджено з повними камерами, за винятком досліда № 89. У цьому разі, через пошкодження Венкового апарату попередньою (не дослідчою) операцією, вивантажили половину камери, і щоб не було перестою й без шкоди для результатів досліда, завантажили лише половину камери. У цьому випадку „заміси“ подавали до камери звичайним шляхом через завантажувальні отвори, що є на середині її.

Вистигання суперфосфату, рахуючи з менту надходження до камери останнього „замісу“ до відкриття щиту тривали щось $1\frac{1}{2}$ —2 години, за винятком двох випадків, коли з технічних причин довелося розпочати вивантаження суперфосфату лише через 8—15 годин. Фізичні властивості суперфосфату (поруватість, розсипчастість тощо) всіх проб відібраних з камер до вивантажування апарату Венка були задовільні для всіх проб.

Підчас вивантажування апарат Венка дуже роздушував суперфосфат, через що його фізичні властивості гіршали. Також негативно впливало на фізичні властивості суперфосфату скидання його з великої висоти (близько 10 м) на купу.

Негативний вплив апарату Венка та середзаводського транспортування на фізичні властивості суперфосфату спостерегали не лише на дослідчих партіях; цей факт взагалі характеристичний для роботи окремих заводів.

Хемічною аналізою суперфосфату одержаного з подільських фосфоритів дослідями №№ 69 і 75, було встановлено, що процес відбувався з недостатнім коефіцієнтом розкладання (72—78%). Це залежало, мабуть, у першу чергу від примушеного зменшення дозування кислоти й тонини млива, яка була менш задовільною, порівнюючи з дальшими дослідями (за винятком досліда № 144, що мав він орієнтовно таку саму тонину й дозування кислоти при збільшеному коефіцієнтові розкладання).

У спробі № 78, в якій домішка подільського фосфориту становила лише 12,6% дістали суперфосфат з більшим коефіцієнтом розкладання, рівняючи до суперфосфату, одержаного з чистого подільського фосфориту. Коефіцієнт розкладання в цьому разі становив 87% проти 72—73% при роботі з чистим подільським фосфоритом.

Дозування кислоти для спроби № 78, а також для дальших двох дослідів з сумішами, як це бачимо з таблиці, було збільшено, порівнюючи з першими двома спробами.

У спробі № 78 одержали вільну кислотність 8—10%, що свідчило про можливість зменшити витрату кислоти в даних заводських умовах.

У спробі № 89, робили з сумішшю 50% подільських і 50% кролевецьких фосфоритів, при витраті кислоти за нормою Грюбера; дістали не більш підвищений коефіцієнт розкла-

дання порівнюючи з попередніми дослідями. Вільна кислотність була також підвищена.

У спробі № 134 дозування кислоти було також зменшено до — 2,4% проти норм Грюбера; зменшились трохи також, порівнюючи з попереднім дослідом № 89, коефіцієнт розкладання і вільна кислотність.

Спроба № 137 характеристична тим, що в ній не було рівномірного перемішування фосфоритів, через що спостережали велике коливання загального змісту P_2O_5 в суперфосфаті.

З огляду на неоднакове співвідношення сумішей в „замісах“ не було правильного дозування сульфатової кислоти, що відбилося на коефіцієнті розкладання суперфосфату в різних місцях камери.

У тій частині камери, де співвідношення було порушено за рахунок збільшення кролевецького фосфориту, при тій самій витраті кислоти на кожний „заміс“, дістали суперфосфат з умістом близько 20% вологи, 14,8% загальної і 13,47% асиміляційної фосфатової кислоти, що пояснюється високим коефіцієнтом розкладання — 90,8%.

В інших досліджуваних шарах уміст P_2O_5 різко підвищувався до 17,8%, але вміст асиміляційної P_2O_5 зменшувався до 12,4%, що пояснюється кепським коефіцієнтом розкладання. Що на коефіцієнт розкладання впливало нерівномірне дозування кислоти бачимо з того, що для першого згаданого шара, де коефіцієнт розкладання був вищий, вільна кислотність доходила до 7,1% в той час, як для інших шарів вільна кислотність становила 3%. У спробі № 144, при співвідношенні 35% кролевецького і 65% подільського фосфоритів і при дозуванні кислоти на 10% меншому проти норм Грюбера дістали все ж дуже гарний коефіцієнт розкладання, який доходив пересічно до 90%, хоча тонина млива в цьому досліді була менша за тонину млива попередніх спроб. Міцність кислоти в даному разі становила 49° Вё. Фізичні властивості суперфосфату були не гірші, ніж у попередніх дослідях.

У спробі, яку Укр. НІУ провадив у лютому 1931 р. з чистими кролевецькими фосфоритами, витрата кислоти становила 4% проти норм Грюбера. Дістали коефіцієнт розкладання не більше, ніж при переведенні дослідів з сумішами. Отже є доцільним зменшити дозування кислоти проти прийнятої для роботи норм, одержуючи суперфосфата з кролевецьких фосфоритів.

Фізичні властивості всіх одержуваних суперфосфатів, урахувавши ненормальні умови роботи реакційного відділку заводу, можна вважати за задовільні. Фізичні властивості суперфосфату в досліді № 89 через більшу вологу відрізнялись од інших суперфосфатів у гіршу сторону. Спостереження над ретроградцією показали, що при переховуванні протягом 30 діб суперфосфат од операції № 78, якого було одержано з суміші

87,4⁰/₁₀₀ кролевецького й 12,6⁰/₁₀₀ подільського фосфоритів, дав підвищення коефіцієнту розкладання від 87⁰/₁₀₀ до 91⁰/₁₀₀, а суперфосфат, якого було одержано під час операції № 89, на 30-ту добу переховування показав такий самий коефіцієнт розкладання, як і на 2 день переховування.

Безумовно можна сподіватися одержати кращі показники на заводах, які устатковані вагонами Бескова і які мають нормальні умови вивантажування суперфосфату замість апарата Венка, що дуже псує продукцію.

Висновки з дослідів можна зробити такі:

1. Робота устаткування заводу на кролевецьких фосфоритах полегшується за рахунок цілковитого виключення процесів дроблення й за рахунок легкоти розмелення на млині, порівнюючи з подільськими фосфоритами.

2. З кролевецького фосфориту дістають суперфосфат з задовільними фізичними властивостями, який містить при 15⁰/₁₀₀ вологи 10,2⁰/₁₀₀ асиміляційної фосфатової кислоти навіть за умов роботи заводу, де реакційний відділок під час дослідів працював ненормально.

3. Не існує ніяких особливих труднощів, щоб одержувати суперфосфат з сумішшю подільського й кролевецького фосфоритів. Фізичні властивості суперфосфату, одержуваного з цих сумішей задовільні.

4. Змішуючи орієнтовно 50⁰/₁₀₀ подільського і 50⁰/₁₀₀ кролевецького фосфоритів можна одержати стандартний суперфосфат.

5. Коефіцієнт розкладання суперфосфату, одержуваного з кролевецького фосфориту з його сумішшю з подільськими фосфоритами, за умов заводу був вище за коефіцієнт розкладання суперфосфату, одержуваного з самого подільського фосфориту.

6. Коефіцієнт розкладання суперфосфату, що його діставали з суміші кролевецького та подільського фосфоритів, при витраті кислоти не більш за норму Грюбера, під час переховування підвищується.

7. Витрату кислоти при роботі на суміші, за умов заводу, можна прийняти на 5—10⁰/₁₀₀ менше проти норм Грюбера.

8. Кролевецький фосфорит є гарна сировина для суперфосфатної промисловости при роботі на сумішах з високовідсотковими фосфоритами.

9. Досліди довели дуже негативний вплив на фізичні властивості суперфосфату апарата Венка та скидання продукції з висоти на купу.

10. За умов заводу було неможливе давати кількість кислоти достатню, щоб одержати суперфосфат з оптимальними показниками, бо це призвело б до одержання „мажущого“ суперфосфату.

Досліди треба продовжувати на другому заводі, де умови роботи реакційного відділку кращі за умов даного заводу.

За цих умов треба буде перевірити, як впливають домішки кролевецького фосфориту на збільшення коефіцієнту розкладання суперфосфату, одержуваного з подільського фосфориту, і встановити оптимальне дозування кислоти при одержанні суперфосфату з кролевецького фосфориту й його сумішей з подільськими фосфоритами, бо ці фактори великою мірою залежать від особливостей роботи кожного заводу в зв'язку з його устаткуванням.

Надійшло до Редакції
21-VI 1932 р.

ДОСЛІДИ ОДЕРЖУВАННЯ СУПЕРФОСФАТІВ З КРОЛЕ

	Заводська операція № 69	Заводська операція № 75
	Склад	
	100% Подільських	100% Подільських
1	2	3
Аналіза Кролевещької сировини, використаної для сумішей. Пробу відібрано перед надходженням до дробарки (пересічні дані трьох аналіз різних проб).		
Вміст вологи в фосфориті	—	—
Вміст P_2O_5 у фосфориті (при вологості — 6,04%)	—	—
Вміст P_2O_5 у фосфориті з переобчисленням на суху речовину	—	—
Аналіза фосфоритового борошна перед подаванням до казана Лоренца.		
Вміст вологи	1,1	0,5
Вміст P_2O_5	35,06	36,05
Тонина млива	№ 100—60	№ 100—65
	№ 80—65	№ 80—70
	№ 60—82	№ 60—83
	№ 45—92	№ 45—93
	№ 35—97	№ 35—97
Умови дослідів		
Відсіпка борошна на кг на 1 „заміс“	360	370
Міцність сульфатової кислоти на $^{\circ}$ Ве при 15 $^{\circ}$ С	51	50,9
Кільк. кислоти на л витрачена на 1 „заміс“	212	212
Вага кислоти в вимірнику витрачена на 1 „заміс“ на кг	327,9	327,5
Витрата моногідрату на 1 „заміс“ на кг	209,8	209,2
Відхилення витрати кислоти проти норм Грюбера на $\%_0/0$	— 9,9	— 14,6
Тривалість 1 „замісу“, рахуючи з менту спускання кислоти до котла Лоренца до початку спускання „замісу“	1	1
Кільк. „замісів“, які були спущені до камери	84	85

ВЕЦЬКИХ, ПОДІЛЬСЬКИХ ФОСФОРИТІВ І З ЇХ СУМІШЕЙ

Заводська операція № 78	Заводська операція № 89	Заводська операція № 134	Заводська операція № 137	Заводська операція № 144	Досліди, переведені в лютому 1931 р.
суміші фосфоритів					
12,6% Подільських, 87,4 Кролевецьких	50% Подільських, 50% Кролевецьких	63% Подільських, 37% Кролевецьких	2/3 Подільських, 1/3 Кролевецьких	65% Подільських, 35% Кролевецьких	100% Кролевецьких
4	5	6	7	8	9
6,04	6,04	6,04	6,04	6,04	—
18,69	18,69	18,69	18,69	18,69	—
19,8	19,8	19,8	19,8	19,8	19,5
0,9	0,9	0,95	2,31	0,80	1,9
21,62	25,02	26,37	26,92	26,56	19,0
№ 100—83	№ 100—84	№ 100—76,5	№ 100—74	№ 100—65	№ 100—87
№ 80—87	№ 80—68	№ 80—83,5	№ 80—78	№ 80—75	№ 80—91
№ 60—95	№ 60—94	№ 60—94	№ 60—89	№ 60—85	№ 60—90
№ 45—97	№ 45—97	№ 45—98	№ 45—96	№ 45—93	№ 45—97
№ 35—99	№ 35—99	№ 34—99	№ 35—98	№ 35—98	№ 35—98,5
410	394	390	400	400	402
50	50,9	50,5	48,9	49	50
212	212	212	212	212	212
324	327,5	326	321	321	324,3
—	208,28	206,48	195,67	196,31	202,9
—1,4	0,0	2,4	10,8	9,8	—
1	1	0,8	1	1	1
66	37,5	92	86	85	43,5

	Заводська операція № 69	Заводська операція № 75
	Склад	
	100% Подільських	100% Подільських
1	2	3
Загальна вага фосфоритів, які були спущені до камери на <i>m</i>	30,2	31,8
Загальна вага кислоти, витраченої на 1 камеру на <i>m</i>	27,87	27,82
Загальна вага моногідрату, витраченого на 1 камеру на <i>m</i>	17,68	17,78
Тривалість наповнювання камери на год	4	3
Тяг у камері під час переведення досліду на <i>mm</i> вод. стовпа	—	4
Тривалість вистигання на год	2	15,5
Тривалість вивантажування на год	3	6,30
Температура суперфосфату біля щита під час відкриття камери на °Ц	—	95
Цілковитість наповнення камери	Цілком	Цілком
Цілковитість „розлива“ камери	„	„
Наслідки дослідів		
Фізичні властивості суперфосфату	—	Задовільн.
Проба в камері	Трохи маже	Розсіпч. паруват.
Хемічна аналіза суперфосфату		
(Коеф. розкладання на 2-ий день після вивантажування. Пересічна арифметична аналіза : 8—4 проб).		
Вміст води	15,88	13,78
Загальний вміст P_2O_5	19,5	20,25
Вільна кислотність	6,03	5,1
Водна розчинка P_2O_5	12,1	13,28
Асиміляційна P_2O_5	14,0	15,63
Коеф. розкладання асиміляційна	—	—
Загальна	71,79	77,2

Заводська операція № 78	Заводська операція № 89	Заводська операція № 134	Заводська операція № 137	Заводська операція № 144	Досліди переведені в лютому 1931 р.
Суміші фосфоритів					
12,6% Подільських, 87,4 Кролевецьких	50% Подільських, 50% Кролевецьких	63% Подільських, 37% Кролевецьких	2/8 Подільських, 1/3 Кролевецьких	65% Подільських, 35% Кролевецьких	100% Кролевецьких
4	5	6	7	8	9
27,06	14,6	35,9	34,4	34,0	17,28
21,41	12,11	29,99	27,61	27,28	13,94
—	7,7	18,99	16,83	16,68	8,72
4	3	—	4	4,3	2,18
8	3	4	4	4	5,8
2	8,20	2	2	1,30	3,75
2,35	2,30	—	—	3,0	2,25
103	103	103	102	102	—
Цілком	Цілком	Цілком	Цілком	Цілком	Цілком
"	"	"	"	"	"
Задовільн.	Задовільн.	Задовільн.	Задовільн.	Задовільн.	Задовільн.
Розсипч. паруват.	Розсипч. паруват.	Розсипч. паруват.	Розсипч. паруват.	Розсипч. паруват.	Розсипч. паруват.
13,73	20,05	18,95	17,36	17,71	20,2
12,85	14,62	15,14	16,57	15,14	11,43
8,9	10,5	6,6	5,2	6,0	3,34
9,9	11,59	11,52	11,55	11,51	8,35
11,19	12,79	13,18	12,76	13,67	9,56
—	—	—	—	—	—
87,1	87,4	86,9	77,6	90	83,4

1	Заводська операція № 69	Заводська операція № 75
	С к л а д	
	100% Подільських	100% Подільських
1	2	3
Хемічна аналіза суперфосфату з переобчис. на 15% вологість		
Волога	15	15
Загальний вміст P_2O_5	19,7	19,96
Вміст асиміляційної P_2O_5	14,15	15,44
Коеф. розкладання	71,97	77,2
Коеф. добутку вага абс. сух. борошна заг. вміст P_2O_5	1,8	1,81
Хемічна аналіза суперфосфату з переобчисленням на суху речовину		
Волога	—	—
Загальн. вміст. P_2O_5	23,13	23,48
Вміст асиміляційної P_2O_5	16,64	18,13
Витратні коефіцієнти на кг		
З переобчисленням на суперфосфат з 15% вологістю і на абс. сухе борошно на кг.		
Витрати борошна на 1 т суперфосфату	565,5	552,4
Витрати моногідрату на 1 т суперфосфату	323,2	311,7
Витрати борошна на 1 т асиміляційної P_2O_5	3925	3584
Витрати моногідрату на 1 т асиміляційної P_2O_5	2284	2023
Витратні коефіцієнти при наявній вологості на кг		
Витрати борошна на 1 т суперфосфату	556,2	561,7
Витрати моногідрату на 1 т суперфосфату	324,2	317,3
Витрати борошна на 1 т асиміляційної P_2O_5	3970	3593
Витрати моногідрату на 1 т асиміляційної P_2O_5	2315	2030

Заводська операція № 78	Заводська операція № 89	Заводська операція № 134	Заводська операція № 137	Заводська операція № 144	Досліди, проведені в лютому 1931 р.
с у м і ш і ф о с ф о р и т і в					
12,6% Подільських, 87,4 Кролевецьких	50% Подільських, 50% Кролевецьких	63% Подільських, 37% Кролевецьких	$\frac{2}{3}$ Подільських, $\frac{1}{3}$ Кролевецьких	65% Подільських, 35% Кролевецьких	100% Кролевецьких
4	5	6	7	8	9
15	15	15	15	15	15
12,66	15,55	15,88	17,04	15,54	—
11,02	13,60	13,82	13,12	14,03	—
87,1	87,48	86,9	77,6	90	88,38
1,72	1,62	1,68	1,62	1,72	—
—	—	—	—	—	—
14,90	18,29	18,68	20,05	18,29	—
12,96	16,00	16,26	15,44	16,51	—
581,2	617,2	595,2	617,2	581,4	625,0
387,4	327,6	315,1	301,0	385,2	315,5
5279	4538	4307	4704	4143	6133
2610	2409	2380	2301	2333	3.95
606,0	584,0	574,0	615,4	570,0	—
299,8	308,6	303,8	300,8	279,7	—
5415	4566	4355	4823	4171	—
2697	2412	2305	2357	2047	—

ЗАВОДСКИЕ ОПЫТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ СУПЕРФОСФАТА ИЗ КРОЛЕВЕЦКИХ ФОСФОРИТОВ И ИЗ ИХ СМЕСИ С ПОДОЛЬСКИМИ ФОСФОРИТАМИ.

(Укр. НИУ, Технологический Отдел)

Хаит Л. М.

Выводы

На основании проведенных опытов можно установить:

1. Работа оборудования завода на кролевецких фосфоритах облегчается за счет полного исключения процессов дробления и за счет легкости помола на мельнице по сравнению с подольскими фосфоритами.

2. Кролевецкий фосфорит дает суперфосфат с удовлетворительными физическими свойствами с содержанием усвояемой P_2O_5 при 15% влажности, равной 10,2 даже для условий завода, где работа реакционного отделения во время проведения опытов протекала ненормально.

3. Получение суперфосфата из смесей подольского и кролевецкого фосфорита не представляет никаких особых затруднений. Физические свойства полученного суперфосфата из смесей удовлетворительны.

4. При смешивании ориентировочно 50% подольского фосфорита и 50% кролевецкого фосфорита возможно получить стандартный суперфосфат.

5. Коэффициент разложения суперфосфата, полученного из кролевецкого фосфорита и его смесей с подольским при условиях завода получился выше, чем для суперфосфата, полученного из одного подольского фосфорита.

6. Полученный суперфосфат из смеси кролевецкого и подольского фосфорита при расходе кислоты не более нормы Грюбера при хранении повышает коэффициент разложения.

7. Расход кислоты при работе на смесях при условиях завода можно принять на 5—10% меньше против нормы Грюбера.

8. Кролевецкий фосфорит может служить хорошим сырьем для суперфосфатной промышленности при работе на смесях с высокопроцентными фосфоритами.

9. Из опытов выявлено весьма отрицательное влияние на физические свойства суперфосфата аппарата Венка и сбрасывания продукции с высоты в кучу.

10. Ввиду невозможности в заводских условиях давать необходимое количество кислоты для получения суперфосфата с оптимальными показателями, во избежание получения мажущего суперфосфата, необходимо опыты продолжить на другом заводе, где лучшие условия работы реакционного отделения.

При этих условиях необходимо будет проверить влияние примеси кролевецкого фосфорита на повышение коэффициента азложения суперфосфата, полученного из подольского фосфорита и выявить оптимальную дозировку кислоты при получении суперфосфата из кролевецкого фосфорита и его смесей с подольскими фосфоритами, так как эти факторы в сильной мере зависят от особенностей работы каждого завода в связи с его оборудованием.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СУПЕРФОСФАТА И ФОСФОРИТНОЙ МУКИ НА УКРАИНЕ ИЗ РАЗНОГО РОДА ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Г. И. Горштейн, Л. М. Хаит Н. А. Вишневский и А. И.
Дрофань

(УКРНИУ, технологический отдел)

В связи с огромной потребностью Украины в фосфатных удобрениях, по пятилетнему плану намечается большое разворачивание фосфато-туковой промышленности как в направлении производства суперфосфата, так и концентрированных фосфатных и азотно-фосфатных удобрений (двойных суперфосфатов, аммофосов и друг.).

В настоящее время на Украине имеются суперфосфатные заводы Винницкий, Одесский и Константиновский и, кроме того, намечается строительство нового мощного завода (в Кременчуге).

Недостаточный размер залежей высокопроцентных фосфоритов подольских выдвигает на передний план вопрос об экономике применения разного рода сырья для суперфосфатного производства.

Этот вопрос важен как для наиболее правильного разрешения проблемы снабжения сырьем действующих суперфосфатных заводов, так и выявления основных путей развития фосфато-туковой промышленности на Украине (использование украинских низкопроцентных фосфоритов для производства суперфосфата, фосфоритной муки или концентрированных удобрений, роль привозного сырья: апатитовой породы, концентратов, Щигровских фосфоритов и друг.).

Данные настоящей техно-экономической работы базировались на результатах лабораторных, полужаводских и заводских опытов НИУ по получению суперфосфата из разного рода сырья, на заводских материалах, характеризующих процесс производства, и на проектных материалах главным образом Химпроекта.

Сырьевая база

Вопрос о сырьевых ресурсах для фосфато-туковой промышленности СССР является специальным большим вопросом, который в настоящей работе не может быть детально проработан. Мы приводим здесь только основные данные, необходимые для наших дальнейших техно-экономических расчетов, взятые из имеющихся обширных материалов НИУ и других организаций.

Дадим краткую характеристику основных месторождений украинских фосфоритов.

Подольское месторождение, по имеющимся у нас на сегодняшний день данным, находится накануне истощения. Его запасы оцениваются величиной порядка всего 350 тыс. *т*, каких не хватит уже в ближайшее время даже для удовлетворения потребности действующих суперфосфатных заводов.

Кроме того, себестоимость добычи подольского фосфорита по мере истощения запасов все время значительно повышается.

Кролевецкое месторождение находится в пределах бывшей Черниговщины, на берегу реки Десны в 25 км от ж. д. Оно разведано на площади всего около 470 га. Мощность залежей определяется около 800 кг на *м*², и для всей разведанной площади достигает цифры порядка 3,5 мил. *т*.

Условия разработки благоприятны и можно рассчитывать на получение фосфорита по цене около 8—9 руб. за *т* франко баржа при производительности порядка 150 *т* в год и механизации рудника. Содержание P_2O_5 в фосфорите около 18%, но может быть доведено путем механического обогащения до 20%.

Вывоз фосфорита водным путем затруднен, т. к. река не очень многоводна и летом мелеет.

Изюмское месторождение крайне слабо разведано. Разведки 1925 г. (производившиеся по заданию Южхимтреста), определяют запас фосфоритов в 800 тыс. *т*; фосфорит содержит около 17% P_2O_5 . Себестоимость добычи (по данным Химруды) составляет 14-15 р. за *т*. Месторождение удалено всего на 6 км. от ж. д., с которой связано хорошей гужевой дорогой.

Мало-Камышевахское месторождение дает фосфориты с содержанием 16-18% P_2O_5 .

Разведки этого месторождения производились в 1923 г. Укр. ГГРУ и в 1930 г. оно частично разведывалось УкрНИУ. По определению геолога Зеленко запасы фосфоритов в целом равны 25 мил. *т*, но удобным для добычи является далеко не весь запас, ибо на некоторой глубине встречается вода, что усложняет добычу. Месторождение никем не разрабатывается.

Разработка может производиться не глубокими наклонными шахтами. Станция отправления Изюм, а после постройки моста через Донец, станцией отправления явится раз'езд Букино, находящийся в 2,5 км. от Мало-Камышевахского месторождения.

Мазанова гора дает фосфорит с содержанием 11—17, в среднем 14% P_2O_5 . Месторождение находится в непосредственной близости от ст. Славянск. Разведки указанного месторождения производились УкрНИУ в 1930 г.; на основании этих разведок подсчитан запас фосфоритов до уровня грунтовых вод 350 тыс. *т*. Месторождение не разрабатывается.

Бантышевское месторождение уже истощено добычей. Запасы месторождения оказались незначительными.

В Донбассе имеется еще ряд месторождений, разведывавшихся НИУ в 1925 г.

Разведки были рекогносцированные. Требуются детальные разведки.

Из приведенной краткой характеристики украинских фосфоритных месторождений мы видим, что кроме подольских фосфоритов, остальные являются низкопроцентными и, кроме того, размер разведанных промышленных запасов и положение с разворотом добычи в настоящее время заставляют наряду с максимальным форсированием использования украинского сырья ориентироваться также и на вовлечение в производство фосфатных туков на Украине привозного фосфатного сырья из РСФСР.

Поэтому в дальнейшем приведены техно-экономические расчеты не только для подольских, изюмских и кролевецких фосфоритов, но и для апатитов, актюбинских и щигровских фосфоритов.

Определение полной себестоимости сырья франко-склад завода

При установлении себестоимости франко-вагон станция отправления мы исходим из следующих соображений:

По кролевецким фосфоритам считаем перспективную себестоимость добычи франко-вагон 9 рублей за *m*. (При развороте добычи в масштабе 150—200 тыс. *m* и постройке ж. д. ветки к руднику).

Стоимость фосфорита в первое время эксплуатации при небольшой мощности рудника, характеризующейся добычей в 50—60 тыс. *m*, выразится ориентировочно в 19 р. 50 к. за *m*.

По Изюмским фосфоритам себестоимость добычи по данным Химруды составляет около 15 рубл., перевозка по гужевым дорогам на расстоянии 6 км и погрузку в вагон считаем в 5—6 рубл. Ориентировочно принимаем себестоимость фосфоритов франко-вагон станция отправления при современных условиях добычи и транспорта в 20 руб.; а в перспективе (при развороте добычи и постройке ж. д. ветки до рудника) 14 руб.

Подольские фосфориты добываются из разных рудников, разбросанных по довольно большой площади, разно удаленных от ж. д. путей и с различной себестоимостью на месте добычи, колеблющейся по данным отчетных калькуляций Укрхимтреста за 1929-30 г. от 26 до 56 руб. *m*.

Принимаем ориентировочную стоимость тонны фосфоритов франко-вагон станция отправления, как для настоящего времени, так и перспективно, ввиду истощения залежей в 50 руб., но подчеркиваем, что суперфосфатные заводы получают подольские фосфориты также и со значительно более высокой стоимостью, например, в 56 руб. и 77 руб. за *m* франко-вагон ст. отправления. (Данные Одесского завода).

По щигровским фосфоритам стоимость руды франко-вагон в настоящее время по данным правления рудника — 15 руб. за *m*, а в перспективе по данным НИУ (т. Казаков), при широком развитии добычи намечается стоимость в 10 руб. за *m*.

Стоимость актюбинских фосфоритов составляет франко-вагон рудник в настоящее время по данным Химруды 12 руб. Перспективная цена взята в 5 руб. 50 коп. по данным Химпроекта.

Хибинская апатитовая необогащенная руда со средним содержанием P_2O_5 в 30,5—32,5% имеет стоимость франко-вагон станция отправления 17 руб. 51 коп. за *m*.

Перспективная стоимость по данным т. Казакова франко-вагон рудник — 8 руб. 35 коп.

Стоимость апатитового флотационного концентрата франко-вагон станция отправления по плану треста „Апатит“ на 1931 г. — 38—69 к., а перспективная по подсчетам Ленинградского отделения Химпроекта 23 руб.

При исчислении стоимости перевозки мы принимаем, что таковая совершается по найкратчайшему ж. д. пути, и не принимаем во внимание возможных в действительности перевозок окружным путем.

Добавочно принимаем перевозку по под'ездным путям к заводу в 10 коп. с *m* для всех случаев и выгрузку в 30 коп. т. е. всего 40 коп. с *m*. Теперь остановимся на вопросе доставки сырья к заводам.

Перевозки по железной дороге нами исчисляются по действующим ж. д. тарифам.

Представляют также значительный интерес в ряде случаев перевозки водным путем.

О перевозке водным транспортом сырья для суперфосфата может идти речь лишь в отношении перевозок кролевецких фосфоритов в Кременчуг и в отношении морского пути для Хибинских апатитов.

Произведенные Укр. Отд. Химпроекта техно-экономические расчеты показывают, что стоимость перевозки апатитов на Украину морским путем обойдется во всяком случае не дороже доставки по жел. дороге и имеет определенные преимущества перед ж. д. транспортом.

Что касается доставки Кролевецких фосфоритов речным транспортом, имеется ряд затруднений, связанных с недостаточной пропускной способностью Десны и весьма коротким периодом навигации по ней. Для возможности организации массового речного транспорта понадобятся, повидимому, довольно значительные капиталовложения.

Теперь дадим сводную таблицу стоимости разного рода сырья франко завод на основе данных стоимости на месте добычи и перевозки по существующим жел. дорожным тарифам (таблица 1).

СТОИМОСТЬ СЫРЬЯ ФРАНКО-ЗАВОД (в руб.) Таблица 1

СЫРЬЕ	Полн. стоим. вагон ст/от- правл. ¹	Станция отправл.	Станция назна- чения	Расстоян. в км	Стоим. по перев. по ж. д. за т	Полн стоим. перев. одной т с перевоз. по подземным путям и вы- грузкой	Стоим. сырья франко-завод добычи в тран. в настоящее время	Перспек- тивн. стоим. на ближ. время
Кролевецкие фос- фориты	19—50	Пироговка	Кременчуг	422	2,89	3,29	22,79	12,29
	9—00	На линии	Констант.	663	3,95	4,35	23,85	13,35
		Гомель	Винница	553	3,45	3,85	23,35	12,85
Изюмские фосфо- риты	20,00	Бахмач	Одесса	786	4,50	4,90	24,40	13,90
	14,00	ст. Изюм	Кременчуг	395	2,78	3,18	23,18	17,18
			Констант.	123	1,33	1,73	21,73	15,73
Подольские фос- фориты	50,00		Винница	849	4,83	5,23	25,23	19,23
	50,00	Нестеровцы	Одесса	869	4,83	5,23	25,23	19,23
			Кременчуг	759	4,33	4,73	24,73	18,73
Щигровские фос- фориты	15,00		Констант.	1215	6,61	7,01	27,01	21,01
	10,00	Щигры	Винница	232	1,94	2,34	22,34	16,34
			Одесса	571	3,61	4,01	24,01	18,01
Актюбинские фос- фориты	12,00		Кременчуг	556	3,44	3,84	23,84	17,84
	5,50	Актюбинск	Констант.	638	3,78	4,18	24,18	18,18
			Винница	751	4,33	4,73	24,73	18,73
Хибинские апа- титы	17,50		Одесса	997	5,44	5,84	25,84	19,84
	8,35	Хибины	Кременчуг	2313	11,89	12,29	27,29	21,29
			Констант.	2166	10,94	11,94	26,94	20,94
Апатитов. концен- траты флотацион.	38,69		Винница	2766	13,72	14,12	29,12	23,12
	23,45		Одесса	2826	14,22	14,62	29,62	23,62
			Кременчуг	2679	13,28	13,68	28,68	22,68
		Констант.	2833	14,22	14,62	29,62	23,62	
		Винница	2581	12,78	13,18	28,18	22,18	
		Одесса	3014	15,17	15,57	30,57	24,57	
		Кременчуг	2679	12,28	12,68	27,68	21,68	
		Констант.	2833	14,22	14,62	29,62	23,62	
		Винница	2581	12,78	13,18	28,18	22,18	
		Одесса	3014	15,17	15,57	30,57	24,57	

¹ Примечание: Для каждого вида сырья первая цифра стоимости соответствует условиям добычи и транспорта в настоящее время и вторая перспективным в ближайшие годы при развитии и механизации добычи и транспорта, Цены на сырье в настоящее время померлись в течение 1-го полугодия 32 г. по сравнению с месячными.

Серная кислота

Полагаем, что потребная для приготовления суперфосфата серная кислота, суперфосфатным заводом будет получаться из собственного сернокислотного цеха.

Систему производства серной кислоты принимаем башенную Гуго Петерсена, как наиболее к настоящему моменту себя зарекомендовавшую. Серосодержащее сырье для производства серной кислоты принимаем флотационные колчеданные хвосты с уральских заводов цветной металлургии.

Для производства серной кислоты могут идти флотационные хвосты перефлотированные или неперефлотированные. Первые имеют содержание серы около 45% и расходный коэффициент их около 0,8 на 1 т серной кислоты в моногидрате. Содержание же в неперефлотированных хвостах составляет около 37% и расходный коэффициент их около 1 т на 1 т серной кислоты в моногидрате.

Мы из осторожности ведем расчет на худший случай, т. е. на работу с неперефлотированными хвостами, так как на перефлотировку хвостов в первое время навряд ли можно твердо рассчитывать.

Возможно также в перспективе применение колчедана, получаемого при обогащении угля в Донбассе.

Производственная мощность серно-кислотного завода определяется из расчета принятой в дальнейшем для расчетов мощности суперфосфатного завода в 200 т и максимального расхода 0,4 на 1 т суперфосфата, т. е. $200.000 \times 0,4 = 80.000$ т моногидрата серной кислоты в год.

Для определения себестоимости серной кислоты, расходных коэффициентов и величины капиталовложений воспользуемся данными эскизного проекта сернокислотного завода на 80.000 т годовой производительности и окончательного проекта того же завода на 40.000 т.

На основании этих данных получаем ориентировочную сметную себестоимость 1 т кислоты в моногидрате, приведенную в нижеследующей калькуляции (табл. 2).

Таблица 2

СМЕТНАЯ ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ СЕБЕСТОИМОСТИ
ОДНОЙ Т МОНОГИДРАТА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

При производительности в год 80,000 т моногидрата серной кислоты в 330 раб. дней.

При стоимости этого завода:

а) Зданий	550.000 руб.
б) Оборудования	6.200.000 "

Всего 6.750.000 руб.

Наименование статей расхода	Единица измерения	Количество	Кременчуг		Винница		Одесса		Константиновка	
			Цена	Сумма	Цена	Сумма	Цена	Сумма	Цена	Сумма
А. Основные расходы										
И. Основные материалы										
Флотационные хвосты необогащен. (37%)	т	1,00	26,35	26,35	29,46	29,46	29,46	29,46	25,73	25,73
Кислота азотная (100%)	.	0,01	130,	1,30	150,	1,50	150,	1,50	110,	1,10
Итого по гр. I	—	—	—	27,65	—	30,96	—	30,96	—	26,83
II. Электроэнергия.	кв. час	30	0,055	1,65	0,20	6,00	0,06	1,80	0,03	0,90
III. Вода свежая	м ³	3,7	0,05	0,19	0,20	0,74	0,30	1,11	0,15	0,55
„ оборотная	54	0,02	1,08	0,05	2,70	0,05	2,70	0,02	1,08
IV. Производственная рабсила:										
а) Зарплата прямая . .	—	—	—	0,87	—	0,87	—	0,87	—	0,87
б) Начисления 29,5% .	—	—	—	0,26	—	0,26	—	0,26	—	0,26
Всего основных расходов	—	—	—	31,70	—	41,53	—	37,70	—	30,49
Б. Накладные расходы										
V. Цеховые расходы										
1. Содержание цех. адм. конторск. и мл. обслуж. персонала . . .	—	—	—	0,34	—	0,34	—	0,34	—	0,34
2. Начисления на цех. зарпл. по норме 29,5%	—	—	—	0,24	—	0,24	—	0,24	—	0,24
3. Накл. расх. на рабсилу (по норме 16,5% на производств. и цехов.)	—	—	—	0,24	—	0,24	—	0,24	—	0,24
4. Охрана труда по норме 11,5% (на зарплату произв. и цеховую)	—	—	—	0,19	—	0,19	—	0,19	—	0,19
5. Содержание машин и оборудован. по норме 1,0%	—	—	—	0,78	—	0,78	—	0,78	—	0,78
6. Текущий ремонт										
а) Зданий по норме 1%.	—	—	—	0,07	—	0,07	—	0,07	—	0,07

Наименование статей расхода	Единица измерения	Количество	Кременчуг		Винница		Одесса		Константиновка	
			Цена	Сумма	Цена	Сумма	Цена	Сумма	Цена	Сумма
б) Оборудов. по норме 5%	—	—	—	3,88	—	3,88	—	3,88	—	3,88
в) Спецремонт по норме 0,5%	—	—	—	0,42	—	0,42	—	0,42	—	0,42
Итого текущий рем.	—	—	—	4,37	—	4,37	—	4,37	—	4,37
7. Амортизация.										
а) Зданий по норме 2,7%	—	—	—	0,19	—	0,19	—	0,19	—	0,19
б) Оборудов. „ 9,21%	—	—	—	7,38	—	7,38	—	7,38	—	7,38
Итого амортизац.	—	—	—	8,57	—	8,57	—	8,57	—	8,57
8. Прочие расходы в размере 10% от суммы всех вышеперечисленных цеховых расходов по п.п. 1—8	—	—	—	1,58	—	1,58	—	1,58	—	1,58
Итого цех. расх.	—	—	—	16,31	—	16,31	—	16,31	—	16,31
Цеховая стоимость	—	—	—	48,01	—	57,84	—	54,01	—	46,80
Цеховая стоимость за исключением гр. I	—	—	—	20,36	—	26,88	—	23,05	—	19,97
VI. Общезаводские расходы по норме 12% от цеховой стоимости за исключением гр. I-й	—	—	—	2,44	—	3,23	—	2,76	—	2,39
Заводская себест. без укупорки	—	—	—	50,45	—	61,07	—	56,77	—	49,19

Пояснение к калькуляции серной кислоты

1. Стоимость неперефлотированных хвостов франко-вагон ст. Верхней Пермской ж. д. определяется:

Отпускная цена	2,00 р.
Сушка	1,20 р.
Доставка до ж. д. магистр.	1,85 р.
Оборудование вагона	0,50 р.
Погрузка и выгрузка	0,30 р.
Итого	5,85 р.

Перефлотированные хвосты на 65 коп. дороже (на стоимость перефлотации).

2. Стоимость 1 т хвостов франко-завод определяется:

Станция прибытия	Рас- стоян. км	Тариф. за 18 т	Тариф за 1 т	Полная стоимость			
				Перефлот.		Неперефлот.	
				1 т хвостов	1 т моног.	1 т хвостов	На 1 т моног.
Кременчуг	2805	169,00	20,50	27,00	21,60	26,35	26,35
Одесса	3378	425,00	23,61	30,11	24,09	29,46	29,46
Константиновка	2724	358,00	19,88	26,38	21,10	25,73	25,73
Винница	3322	425,00	23,61	30,11	34,09	29,46	29,46

3. Цену на азотную кислоту принимаем в 110 руб.

Цены на электроэнергию и воду берем, принимая во внимание включение в электрокольцо. (В этой части у нас не было точных данных).

Размер капиталовложений составляет по оборудованию 6,2 мил. руб. и зданиям 550 тыс. руб.

В случае применения перефлотированных хвостов стоимость серной кислоты уменьшится для всех пунктов приблизительно на 5 руб. на т моногидрата.

Разрешение проблемы использования колчедана углей Донбасса позволит снизить стоимость серной кислоты до уровня 30—35 руб. за т.

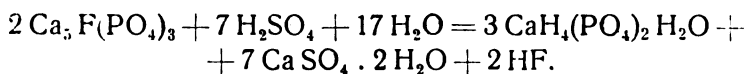
Расчеты технологического процесса производства суперфосфата и калькуляции для апатитовой породы

Для расчетов исходим из мощности завода в 200 тыс. т. Сначала мы дадим детальные расчеты для апатитовой породы, а затем приведем расчетные данные по другим видам сырья.

Содержание P_2O_5 в сырой апатитовой руде принимаем в 30,5 и 32,5%, причем сначала даем расчет для 30,5% породы.

Влажность условно принимаем в 1,5%.

Расход серной кислоты по данным завода за 31 год составляет количество H_2SO_4 , рассчитанное по стехиометрии, согласно нижеприведенному уравнению реакции и взятое с избытком в 20—25%¹. (Данные одесского завода).



¹ Впоследствии, в результате дальнейших работ заводов и НИУ, было выявлено, что оптимальным является более высокий расход кислоты. Не приводя здесь добавочных расчетов, мы учтем это обстоятельство в дальнейшем.

На разложение 100 в. ч. 30,5% апатитовой породы по вышеуказанному уравнению потребуется 49,19 в. ч. моногидрата, а с избытком в 20% — 59,02 в. ч. моногидрата серной кислоты.

Коэффициент разложения апатитовой породы до усвояемой фосфорной кислоты по заводским данным составляет — 0,65—0,70.

Выход суперфосфата при пересчете на 15% влажность, по тем же данным 1,9—1,95.

Поэтому общее содержание P_2O_5 в готовом продукте будет $30,5 : 1,9 = 16,05\%$.

Процент усвояемой P_2O_5 при коэффициенте разложения 0,65 равен: $16,06 \times 0,65 = 10,43\%$.

Кубатура и стоимость зданий

Склады для апатитовой руды предусматриваем на 4-х месячный запас из соображения дальности расстояния перевозок. Количество породы на 4-х месячный запас составит 36000 т.

Принимая объемный вес руды в 1,8 т в m^3 ее, при 50% заполнения склада, его емкость составит:

$$\frac{36000 \times 100}{1,8 \times 50} = 41000 \text{ м}^3.$$

Объем склада суперфосфата принимаем 92.000 m^3 (из расчета приблиз. на 5 месячный запас).

Стоимость m^3 принимаем на основе материалов Химпроекта, 7 р., откуда:

Стоимость склада фосфорита: . . . $7 \times 41.000 = 287.000$ р.

„ „ суперфосфата $7 \times 92.200 = 646.000$ р.

Итого 933.000 р.

Стоимость производственного здания, непосредственно примыкающего к складу фосфорита: $8 \times 47.200 = 377.600$ р.

Всего 1.310.600 р.

СТОИМОСТЬ ОБОРУДОВАНИЯ ¹

	Внутреннее	Импортовое
Разгрузка апатита	43.200 р.	—
Электроподвесная дорога	140.000 р.	—
Размольное отделение	230.000 р.	66.5 0 р.
Разгрузка силосов	52.800 р.	—
Отделения разложения	144.580 р.	41.860 р.
Подача суперфосфата на склад . . .	49.000 р.	—

¹ По данным проекта Константиновского завода.

	Внутреннее	Импортное
Отделение конденсации		
Фтор. газов	—	22.400 р.
Разное оборудование	137.000 р.	75.800 р.
Итого	796.580 р.	206.560 р.
Начисление на внутреннее оборудо- вание 58% и импортное 133%	462.016 р.	274.724 р.
Всего	1.739.880 р.	—

Примечание: Импорт оборудования для суперфосфатного завода нами не намечается. Вышеприведенная таблица содержит графу импортного оборудования только в виду наличия проектных данных на это оборудование из удобства расчетов по старым материалам.

Мы полагаем, что при замене импортного оборудования отечественным, с учетом всех начислений, существенной разницы в стоимости не будет.

ФОНД ЗАРПЛАТЫ

	Годовая зарплата	Начислений и накладных расходов	Фонд зарплаты	Количество работников
Рабочие	103.723	57.048	160.771	84
Администр.-техн. перс.	26.125	14.369	40.494	11
Служащие	1.955	1.075	3.030	2
Всего	131.803	72.492	204.295	97

При исчислении дневной зарплаты мы исходим из ставок, принятых Химтрестом на 1928-29 г. с прибавкой 31%, согласно пятилетнего плана по росту зарплаты рабочих основной химической промышленности.

Приработок взят в размере 15%. Все исчисления взяты, согласно норм, принятых в Химпроекте, в размере 55% (сюда входит дополнительная плата за квартиру, коммунальные услуги, отпуска и проч.).

Резюмируя вышеприведенные расчеты по производству суперфосфата из сырой апатитовой породы, имеем следующие показатели на *m* суперфосфату:

Расход апатитовой породы	0,545 т.
" моногидрата серной кислоты	0,310 "
Зарплата производственных рабочих	0,52 р.
Начисления и накладные расходы на произв. зарплату	0,29 "
Зарплата адм.-техн. и мл. обл. персонала	0,14 "
Начисления и наклад. расх. по содержанию адм.-техн. персонала	0,08 "
Общая стоимость оборудования	1.739.880 "
" " производственных строений	1.310.000 "
" " сумма капиталовложений округлен.	3.050.000 "

При содержании в руде 30,5% P_2O_5 , коэффициент разложения 0,65 и при коэффициенте выхода по апатиту 1,9 в суперфосфате усвояемой P_2O_5 10,43%.

Расход серной кислоты моногидрата на 1 т усвояемой P_2O_5 в суперфосфате равен 2,92 т.

Расход апатитовой породы на 1 т усвояемой P_2O_5 в суперфосфате округленно 5 т.

На основе вышеуказанных показателей приведем детальную калькуляцию себестоимости одной т суперфосфата.

Таблица 3

ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ СТОИМОСТИ 1 т СУПЕРФОСФАТА ИЗ АПАТИТОВОЙ ПОРОДЫ С СОДЕРЖАНИЕМ 30,5% P_2O_5 В АПАТИТЕ И 10,43% P_2O_5 УСВОЯЕМОЙ В СУПЕРФОСФАТЕ

Производительность — 200.000 т/год.

Наименование статей расходов	Единица измерения	Количество	Цена	Сумма
I. Основные материалы.				
1. Апатитовая порода с содержанием 30,5% P_2O_5	т	0,545	31 — 18	16 — 89
2. Серная кислота	"	0,310	50 — 45	15 — 65
Итого по группе I	—	—	—	32 — 54
II. Топливо				
т	0,005	17 — 35	— 09	
III. Электроэнергия				
квч.	17,7	0,05	— 97	
IV. 1. Зарплата производств. рабсилы				
—	—	—	— 52	
2. Начисление по зарплате				
—	—	—	— 15	
Итого по группе II — IV	—	—	—	1 — 73
Всего по группе II — V	—	—	—	34 — 27

Наименование статей расходов	Единица измерения	Количество	Цена	Сумма
V. Накладные расходы.				
Цеховые расходы.				
1. Содержание цех. админ., конторск. и младш. обл. персонала	—	—	—	—3
2. Начисления на цеховую зарплату 29,5%	—	—	—	—31
3. Накладные расходы на работу по норме 16,5% (произв. и цеховую)	—	—	—	—11
4. Охрана труда по норме 9% на зарплату произв. и цеховую	—	—	—	—16
5. Содержание запасн. оборудования по норме 1,2% на стоим. оборуд.	—	—	—	—13
6. Текущий ремонт:				
а) зданий по норме 1%	—	—	—	—24
б) оборудования по норме 5%	—	—	—	—13
в) спецремонт " " 0,5%	—	—	—	—04
Итого по текущ. ремонту	—	—	—	—55
7. Амортизация.				
а) зданий по норме 2,7%	—	—	—	—24
б) оборудования по норме 8,8%	—	—	—	—76
8. Прочие расходы в размере 10% от всех вышеперечисленных до пункта 8	—	—	—	—20
Итого цехов. расходы	—	—	—	2—23
Цеховая стоимость	—	—	—	36—47
VI. Общезаводские расходы.				
— (12% от гр.гр. II—VI)	—	—	—	—48
Заводская себестоимость	—	—	—	36—95

Расчет производственных коэффициентов для других видов сырья

Расчет расходных коэффициентов на m суперфосфата из других видов сырья и смесей вида и состава, указанного далее, ведется аналогично вышеприведенному, для апатитовой породы, при чем количество серной кислоты, потребное для разложения фосфорита или апатита, коэффициенты разложения, выхода супера и проч. берем либо по заводским отчетным данным, либо по заводским опытам НИУ.

В тех случаях, где такие данные отсутствуют, рассчитываем по данным лабораторных опытов НИУ.

В основу дальнейших расчетов технологического процесса положен следующий химический состав сырья:

Таблица 4

П О Р О Д А	% -е содержание в сухой породе			% влаги в породе
	P ₂ O ₅	CO ₂	R ₂ O ₃	
1. Апатит. порода	30,5	—	—	1½
2. „ концен. флот.	40,00	—	1,68	1½
3. Фосфорит подольский	35	1,5	3,5	4
4. „ кролевецкий	19,80	3,5	4,5	4
5. „ актюбинский	18,5	3,85	5,0	4
6. „ щигровский	16,00	3,00	3,0	4
7. „ изюмский	17,5	4,5	4	4

Из таблицы 5 мы видим, что только апатитовые концентраты и подольский фосфорит дают высокопроцентный суперфосфат.

Апатитовая порода и низкопроцентные фосфориты дают суперфосфат с содержанием 9,5—11,5% усвояемой P₂O₅.

Следует отметить, что, как показали последующие полузаводские опыты НИУ, из апатитовой породы 30—32%-ной можно добиться при даче соответствующих избытков серной кислоты повышения содержания P₂O₅ в супере до 12% и выше.

Таблица 5.

СОДЕРЖАНИЕ УСВОЯЕМОЙ P_2O_5 В СУПЕРФОСФАТЕ

ПОРОДА	% P_2O_5 в пор.	Выход суперфосфата	Общий % P_2O_5 в суперфосфате	Коэффициент разложения	% усв. P_2O_5 в суперфосфате	Избыток кислоты в %/о		Примечание (какими данными пользовались при расчете)
						Против стехиометр	Против норм Грюбера	
1. Апатитовая порода .	30,5	1,90	16-05	0,65	10,43	20	—	По данным Одесского завода.
2. " .	30,5	2,05	14,88	0,78	11,60	45	—	По данным Винницкого и Константиновского заводов
3. Апатит конц. флот. .	40,0	2,00	20,00	0,90	18,60	10	—	По заводским опытам НИУ.
4. Фосфорит подольск. .	35,00	1,9	18,42	0,90	16,58	—	0	По данным Укр. НИУ с учетом заводских данных
5. " актюбинский	18,5	1,6	11,56	0,9	10,40	—	0	Ориентировочно по аналогии с фосфоритами Щягровским и Кролевцевскими
6. " кролевцевский	19,8	1,65	12,00	0,9	10,80	}	—	По данным Укр. Отд. НИУ с учетом заводских условий.
7. " щигровский	16,0	1,5	10,67	0,9	9,6		—	
8. " изюмский . .	17,5	1,60	10,94	0,9	9,85	—	—	По лабораторным данным Укр. Отд. НИУ с учетом заводских условий.
Смеси:								
1. 50% конц. флотац. } 50% ф. кролевцк. }	29,9	1,83	16,00	0,9	14,40	}	—	По среднему арифметическому.
2. 50% ф. кролевцк. } 50% ф. подольского }								
3. 25% концентр. . . } 75% ф. кролевцк. }	24,85	1,74	14,00	0,90	12,60	—	—	

Примечание: Точных данных по переработке Актюбинских фосфоритов у нас не было.

Следующая таблица дает важные данные расхода серной кислоты при производстве суперфосфата из разного рода сырья:

Таблица 6

РАСХОД МОНОГИДРАТА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА 1 т СУПЕРФОСФАТА И 1 т УСВОЯЕМОЙ P₂O₅ В СУПЕРФОСФАТЕ

Название породы	Расход фосфорита или апатита на <i>m</i> суперфосфата	Избыток серной кислоты		Расход моногидрата	
		Против стех.	Против норм Грюбера	На <i>m</i> усвояемой P ₂ O ₅	На <i>m</i> суперфосфата
Апатитовая порода 30,5 ¹	0,526	+20%	—	2,92	0,310
• „ 30,5	0,488	+45%	—	3,00	0,348
• концентрфлот	0,500	+10%	—	1,97	0,354
Фосфорит подольский	0,526	—	0	2,0	0,34
• кролевецкий	0,606	—	0	2,75	0,297
• актюбинский	0,625	—	0	3,0	0,307
• щировский	0,665	—	0	2,66	0,256
• изюмский	0,625	—	0	2,9	0,291

Как видно из таблицы, в расход серной кислоты на 1 т усвояемой P₂O₅ в суперфосфате, полученном из кролевецкого фосфорита, несколько ниже, чем в полученном из 30,5% апатитовой породы.

Несколько выделяются по повышенному расходу серной кислоты изюмские и актюбинские фосфориты (до 3-х т на т усвояемой P₂O₅).

Расход серной кислоты на *m* усвояемой P₂O₅ при работе на апатитовых флотационных концентратах и на подольских фосфоритах значительно ниже чем для апатитовой породы и низкопроцентных фосфоритов (составляет около 1,9—2 на *m* усвояемой P₂O₅).

На основе вышеприведенных производственных показателей и детальной калькуляции производства суперфосфата для апатитовой породы дадим сокращенные калькуляции себестоимости суперфосфата для разных вариантов сырья и пунктов производства.

¹ Для апатитовой породы приводим 2 варианта расхода кислоты, так как большая часть заводов работает с избытком кислоты в 45% против стехиометрической нормы, а некоторые работают с избытком в 20—25%.

Таблица 7 (1)

СМЕТНАЯ ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ *m* СУПЕРФОСФАТА ПРИ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА
В 200000 *m* В ГОД ПРИ 360 РАБОЧИХ ДНЯХ ДЛЯ КОНСТАНТИНОВКИ

Род фосфатного сырья	Апатит		Ф о с ф о р и т ы					
	Порода 30,5% при из-бытке кнсл. 20% кнсл. 45%	Порода 30,5% при из-бытке кнсл. 45%	Апати-тов. кон-центр.	По-дольск.	Актюб.	Кролев.	Щиг-ровск.	Изюмск.
Расход апатита или фосфорита в <i>m</i> ¹	0,545	0,505	0,523	0,558	0,663	0,644	0,703	0,662
Расход моногидрата сер. к. в <i>m</i>	0,310	0,348	0,354	0,340	0,307	0,297	0,255	0,291
Цена фосф. сырья { в наст. время	32-12	32-12	53-31	57-01	23-35	23-85	19-18	21-73
{ в персп.	22-97	22-97	38-07	57-01	16-84	13-35	14-18	15-73
Цена моногидрата	49-19	49-19	49-19	49-19	49-19	49-19	49-19	49-19
Стоим. фосф. сырья { в наст. время	17-50	16-22	27-88	31-81	15-48	15-40	13-48	14-38
{ в персп.	12-52	11-50	19-91	31-81	11-16	8-60	9-97	10-41
Стоимость сер. к. мон. на 1 <i>m</i> продукции	15-25	17-12	17-11	16-72	15-10	14-60	12-50	14-31
Стоимость переработки, включая сюда все цех. и накладн. расходы	3-89	3-90	3-02	3-91	3-93	3-73	3-93	3-97
Общ. стоим. 1 <i>m</i> про- дукции { в наст. время	36-64	37-24	48-01	52-44	34-51	33-73	29-91	32-63
{ в персп.	31-66	32-62	40-04	52-44	26-26	26-93	26-44	28-69
Стоим. 1 <i>m</i> усв. P ₂ O ₅ { в наст. время	351	321	266	316	331	312	311	331
{ в персп.	303	281	220	316	240	250	275	291

¹ Здесь учитывается расход влажного сырья, включая 2% потери на раструску и распыл для фосфорита и 3% для апатитового концентрата.

Таблица 7 (2)

СМЕТНАЯ ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ И СУПЕРФОСФАТА ПРИ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА
В 200.000 т в год при 360 рабочих днях для одессы

	АПАТИТ		ФОСФОРИТЫ					
	Порода 30,5% при из- бытке кисл. 20% ₁₀	Порода 30,5% при из- бытке кисл. 45% ₁₀	Апати- тов. кон- центр.	По- дольск.	Актюб.	Кролев.	Щиг- ровск.	Изыюмск.
Расход фосфорита или апатита в т	0,545	0,505	0,528	0,558	0,663	0,644	0,703	0,662
Расход сер. к. моногидрата в т	0,310	0,348	0,354	0,340	0,307	0,297	0,255	0,291
Цена фосф. сырья { в наст. время в персп.	33-07 23-93	33-07 23-93	54-26 39-02	54-01 54-01	26-62 20-12	24-40 13-90	10-84 15-84	25-23 19-23
Цена моногидрата	56-77	56-77	56-77	56-77	56-77	56-77	56-77	56-77
Стоим. фосф. сырья на { 1 т продукции { в наст. время в персп.	18-05 13-04	16-70 12-08	28-38 20-41	30-14 30-14	17-65 13-34	15-77 8-95	14-65 11-56	16-70 12-73
Стоим. сер. к. мон. на 1 т продукции	17-59	19-76	20-10	19-30	17-43	16-88	14-48	16-59
Стоим. переработки, включая сюда все цех. и наклад. расходы	4-53	4-54	3-23	4-57	4-61	4-32	4-61	4-59
Общ. стоим. 1 т про- дукции { в наст. время в персп.	40-17 35-06	41-00 36-38	51-70 43-73	54-00 54-00	39-69 35-38	36-97 30-15	33-74 30-65	37-81 33-84
Стоим. 1 т усв. P ₂ O ₅ { в наст. время в персп.	385 336	353 314	287 243	325 325	381 340	342 279	351 319	384 343

Таблица 7 (3)
 СМЕТНАЯ ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ *m* СУПЕРФОСФАТА ПРИ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА
 В 200.000 *m* В ГОД ПРИ 360 РАБОЧИХ ДНЯХ ДЛЯ ВИННИЦЫ

Род фосфатного сырья	Апатит		Апатитов. концентр.	Ф о с ф о р и т ы				
	Порода 30,5% при из-бытке кнсл. 20%	Порода 30,5% при из-бытке кнсл. 45%		По-дольск.	Актюб.	Кролев.	Щигровск.	Изыюск.
	0,545	0,505		0,558	0,663	0,644	0,703	0,662
Расход фосфорита или апатита в <i>m</i>	0,310	0,348	0,34	0,307	0,297	0,255	0,291	
Расход сер. к. моногидрата в <i>m</i>	30-68	30-68	52-34	26-12	23-35	19-73	25-23	
Цена фосфатного сырья { в наст. время { в персп.	21-53	21-53	52-34	19-62	12-85	14-73	19-28	
Цена моногидрата	61-07	61-07	61-07	61-07	61-07	61-07	61-07	
Стоим. фосф. сырья на { в наст. время { в персп.	16-72	15-49	29-20	17-30	15-10	13-87	16-70	
Стоимость сер. к. мон. на 1 <i>m</i> продукции	11-73	10-87	29-20	13-00	8-28	10-36	12-76	
Стоимость переработки, включая сюда все цеховые и накладн. расходы	18-93	21-25	20-76	18-75	18-15	15-57	17-77	
Общая стоимость 1 <i>m</i> { в наст. время { в персп.	7-31	7-32	7-35	7-39	6-68	7-39	7-37	
Стоимость 1 <i>m</i> P ₂ O ₅ . { в наст. время { в персп.	42-96	44-06	57-31	43-44	39-93	36-83	41-84	
	37-97	39-44	57-31	39-14	33-11	33-32	37-90	
	412	379	345	418	369	383	425	
	364	340	315	376	306	317	384	

Таблица 7 (4)
 СМЕТНАЯ ОРИЕНТИРОВОЧНАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ *т* СУПЕРФОСФАТА ПРИ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ЗАВОДА
 В 200.000 *т* В ГОД ПРИ 360 РАБОЧИХ ДНЯХ ДЛЯ КРЕМЕНЧУГА

Род фосфатного сырья	Апатит		Ф о с ф о р и т ы					Изюмск.
	Порода 30,5%/ при из- бытке кисл. 20%/ кисл. 45% ⁰	Порода 30,5%/ при из- бытке кисл. 45% ⁰	Апати- тов. кон- центр.	По- дольск.	Актюб.	Кролев.	Щиг- ровск.	
Расход фосфорита или апатита в <i>т</i> . . .	0,545	0,505	0,523	0,558	0,663	0,644	0,703	0,662
Расход сер. к. моногидрата в <i>т</i>	0,310	0,348	0,354	0,340	0,307	0,297	0,255	0,891
Цена фосфатн. сырья { в наст. время { в персп.	31—18 22—03	31—18 22—03	52—37 37—13	54—73 54—73	24—29 17—79	22—79 12—29	18—84 13—84	23—18 17—18
Цена моногидрата	50—45	50—45	50—45	50—45	50—45	50—45	50—45	50—45
Стоим. фосф. сырья на { в наст. время 1 <i>т</i> продукции { в персп.	16—89 12—00	15—74 11—12	27—39 19—42	30—54 30—54	16—10 11—79	14—76 7—91	13—24 9—75	15—34 11—38
Стоимость сер. к. мон. на 1 <i>т</i> продукции	15—65	17—56	17—86	17—15	15—49	14—98	12—85	14—68
Стоимость переработки включая сюда все цеховые и накладн. расходы	4—41	4—39	3—19	4—44	4—48	4—22	4—48	4—48
Общая стоим. 1 <i>т</i> про- { в наст. время дукции { в персп.	36—95 32—06	37—69 33—07	48—44 40—47	52—13 52—13	36—07 31—76	33—96 27—11	30—57 27—08	34—50 30—53
Стоимость 1 <i>т</i> P ₂ O ₅ { в наст. время { в персп.	354 307	325 285	269 225	314 314	347 305	314 251	318 282	353 309

Для удобства мы приведем взятую на основе калькуляций небольшую таблицу (№ 8) себестоимости суперфосфата для разного рода сырья и разных пунктов. Стоимость суперфосфатов, получаемых из смесей фосфоритов и апатитов, в калькуляции не приведена, ибо она принимается как средне-арифметическая от стоимости суперфосфатов, получаемых порознь.

Сравнивая себестоимость суперфосфата из апатитовой породы и низкопроцентных фосфоритов, мы видим, что при расчетах по существующим ценам себестоимость m усвояемой P_2O_5 в суперфосфате из кролевецкого фосфорита приблизительно одинакова со стоимостью ее в апатитовой породе.

Стоимость усвояемой P_2O_5 в суперфосфате из актюбинских и изюмских фосфоритов значительно выше, чем из кролевецких.

Стоимость усвояемой P_2O_5 из подольских фосфоритов примерно такая же, как и для кролевецких.

При расчетах по перспективным ценам мы получаем уже для суперфосфата из кролевецкого фосфорита, при сравнении с другими фосфоритами и апатитовой породой, наиболее низкую цифру себестоимости m усвояемой P_2O_5 .

Для полноты выводов мы должны еще привести таблицу стоимости суперфосфата с учетом затрат на перевозку сначала по жел. дороге в район потребления, потом гужом до колхоза.

Для расчетов берем радиус жел. дор. перевозок в 500 км и перевозку гужом на расстоянии 5 км.

Расходы, связанные с указанными перевозками, составят округленно около 8 руб. на m суперфосфата (см. табл. 9).

Из таблицы 9 видно, что ранее сделанные нами при рассмотрении таблицы 8 выводы полностью подтверждаются только еще более четко выступают преимущества о применении апатитовых концентратов для суперфосфатного производства.

Эта табличка дает достаточно четкую картину для оценки значения разного рода сырья в экономике суперфосфатного производства.

Из нее мы видим, что при расчетах как по существующим в настоящее время ценам, так и по перспективным, стоимость m усвояемой P_2O_5 в суперфосфате из апатитовых концентратов приблизительно на 10—15% ниже, чем при производстве из другого какого либо сырья.

Техно-экономические расчеты по производству фосфоритной муки

Для подсчетов по производству фосфоритной муки из кролевецких и изюмских фосфоритов примем за основу проектные данные Химпроекта по Полпинской фосфоритной мельнице.

По этим данным при мощности мельницы в 125 тыс. m фосфоритной муки в год размер капиталовложений определяется 1. 900 руб., т. е. около 16 руб. на m продукции.

Таблица 8

СТОИМОСТЬ СУПЕРФОСФАТА

Наименование сырья	% P ₂ O ₅	для Кременчуга				для Винницы				для Константиновки				для Одессы					
		Стоим. тонны по ценам		Стоим. тонны по ценам		Стоим. тонны по ценам		Стоим. тонны по ценам		Стоим. тонны по ценам		Стоим. тонны по ценам		Стоим. тонны по ценам					
		Настоящ.	Перспект.	Настоящ.	Перспект.	Настоящ.	Перспект.	Настоящ.	Перспект.	Настоящ.	Перспект.	Настоящ.	Перспект.	Настоящ.	Перспект.				
1. Апатитов. пор.	30,5	10-43	36-95	354	32-06	307	42-96	412	37-97	364	36-64	351	31-66	303	49-17	385	35-06	336	
2. "	30,5	11-60	37-69	325	33-07	285	44-06	379	39-44	340	37-24	321	32-62	281	41-00	353	36-38	314	
3. Апатит конц. ф.д.л.	40,18	00-48	44-269	40-47	225	52-91	294	44-96	250	48-01	266	40-04	220	51-70	287	43-73	243		
4. Подольский фосф.	35,16	58-52	13-314	52-13	314	57-31	345	57-31	345	52-44	316	52-44	316	52-44	316	54-01	325	54-01	325
5. Актюблнк. "	18,5	10-40	36-07	347	31-76	305	43-44	418	39-15	376	34-51	331	30-19	290	39-69	381	35-38	340	
6. Кролевецк. "	19,8	10-80	33-96	314	27-11	251	39-93	369	33-11	306	33-73	312	26-93	250	36-97	342	30-15	279	
7. Щигровский "	16	9-60	30-57	318	27-08	282	36-83	383	33-32	347	29-91	311	26-44	275	33-74	351	30-65	319	
8. Изюмский "	17,5	9-85	34-50	352	30-53	309	41-81	425	37-90	384	32-63	331	28-69	291	37-81	384	33-84	343	

Таблица 9

СТОИМОСТЬ m СУПЕРА И m УСВОЯЕМОЙ P_2O_5 ФРАНКО-МЕСТО ПОТРЕБЛЕНИЯ ПРИ РАДИУСЕ 500 км Ж. Д. ПЕРЕВОЗОК ПРИ ТРАНСПОРТЕ ГУЖЕВОМ В 5 км

Стоимость перевозки на указанное расстояние 8,00 за m суперфосфата

С ы р ь е	для Кременчуга				для Винницы				для Константин.				для Одессы			
	Стоим. тонны по ценам		Перспект.		Стоим. тонны по ценам		Перспект.		Стоим. тонны по ценам		Перспект.		Стоим. тонны по ценам		Перспект.	
	Настоящ.	в сульфосф.	в сульфосф.	P_2O_5 усвоем.	Настоящ.	в сульфосф.	в сульфосф.	P_2O_5 усвоем.	Настоящ.	в сульфосф.	в сульфосф.	P_2O_5 усвоем.	Настоящ.	в сульфосф.	в сульфосф.	P_2O_5 усвоем.
1. Апатитовая порода I в. . .	45—00	430 40—00	383 50—96	488 45—97	440 44—64	427 39—66	380 48—17	461 43—06	411							
2. " II " . . .	45—69	393 41—07	353 52—06	448 47—44	409 45—24	389 40—62	349 49—00	422 44—38	381							
3. Апатитов. концентр. флот.	66—44	314 48—47	270 60—91	339 52—96	295 56—01	317 48—04	268 59—70	332 51—73	288							
4. Подольск. фосф.	60—13	363 60—13	363 65—31	394 65—31	394 60—44	364 60—44	364 62—01	374 62—01	374							
5. Актюбинск. "	44—07	424 39—76	382 51—44	495 47—15	454 42—51	410 38—19	367 47—69	459 43—38	417							
6. Кролевецк. "	41—96	389 35—11	325 47—93	444 41—11	381 41—73	386 34—93	323 44—97	417 38—15	353							
7. Щигровск. "	38—57	401 35—08	365 44—83	466 41—32	430 37—91	394 34—44	358 41—74	434 38—65	402							
8. Изюмский "	42—50	431 38—53	391 49—84	505 45—90	465 40—63	412 36—69	372 45—81	465 41—84	425							

Себестоимость 1 т фосфоритной муки по Полпинской фосфоритной мельнице складывается из следующих элементов:

Фосфорит 1 т по 7 руб. 50 к.	7 руб. 50 к.
Электроэнергия 25 кил./час. по 5 коп.	1 " 25 "
Топливо	— 30 "
Все прочие расходы (цеховые и общезаводские)	4 " 65 "

Итого заводская себестоимость без тары . . 13 руб. 70 к.

Нетрудно убедиться, что расчеты себестоимости фосфоритной муки в районе Кролевецца и Изюма можно провести с достаточным приближением, если внести корректив по стоимости соответствующих фосфоритов, взяв все остальные производственные расходы такие-же, как и для Полпино — т. е. около 6 рублей на т.

Принимая стоимость кролевецкого фосфорита при ежегодной добыче 50—60 тыс. т в 19 руб. 50 к., а перспективную при развитии рудника в 9 руб., получим соответственно стоимость 1 т фосфоритной муки в 25 руб. 50 к. и 15 руб. или 128 руб. и 75 руб. за т P_2O_5 в 19,8% фосфоритной муке.

Для условий постройки фосфоритной мельницы в районе Изюма при стоимости фосфоритов франко Изюм по нынешним условиям добычи и транспорта в 20 руб., а по перспективным в 14 руб., стоимость одной т фосфоритной муки определяется соответственно в 25 руб. и 20 руб. или 144 руб. и 115 руб. за т P_2O_5 в 17,5% фосфоритной муке.

Сравнивая заводскую стоимость P_2O_5 в фосфоритной муке из кролевецких фосфоритов и суперфосфата из низкопроцентных фосфоритов или апатитовой породы, мы видим, что при расчетах по существующим ценам стоимость т P_2O_5 в фосфоритной муке приблизительно в 2,5 раза ниже стоимости т усвояемой P_2O_5 в суперфосфате.

При расчетах по перспективным ценам это соотношение доходит до 3,3—3,5.

Показатели по фосфоритной муке из изюмских фосфоритов значительно хуже.

Только при сравнении стоимости P_2O_5 в фосфоритной муке со стоимостью в суперфосфате из изюмских же фосфоритов получаем примерно то же соотношение.

Теперь приведем сравнительные данные относительно размера капиталовложений при производстве суперфосфата из апатитовой породы и низкопроцентных фосфоритов и фосфоритной муки.

РАЗМЕР КАПИТАЛОВЛОЖЕНИЙ

На т фосф. муки	На т P_2O_5 фосф. муки	На т супера	На т усв. P_2O_5 в супере
16 р.	80 р.	46 р.	420 р.

Таким образом мы видим, что размер капиталовложений на m P_2O_5 при суперфосфатном производстве примерно в 5 раз больше, чем при производстве фосфоритной муки.

Общие выводы

1. Проведенные техно-экономические расчеты по производству на Украине суперфосфата и фосфоритной муки показывают, что наилучшие данные получаются для хибинских флотационных апатитовых концентратов.

Стоимость m усвояемой P_2O_5 в суперфосфате из флотационных концентратов на месте потребления на 15—20% ниже, чем в суперфосфате из апатитовой породы или низко-процентных фосфоритов.

К преимуществам работы на флотационных концентратах относятся высокое содержание усвояемой P_2O_5 в суперфосфате и значительная экономия в расходе серной кислоты (около 30% в сравнении с апатитовой породой и низкопроцентными фосфоритами) и лучшее использование капиталовложений.

2. При сравнении производства суперфосфата из апатитовой породы и низкопроцентных фосфоритов выявляется следующее:

а) Расход серной кислоты моногидрата на m усвояемой P_2O_5 для 30,5% апатитовой породы несколько выше чем для кролевецких фосфоритов, но если учесть, что за последнее время заводы начали получать и 32—33% породу, требующую на единицу усвояемой P_2O_5 меньше кислоты чем для 30% породы, в среднем можно принять расход кислоты для апатитовой породы и кролевецкого фосфорита одинаковыми.

б) Процент содержания усвояемой P_2O_5 в суперфосфате апатитовой породы несколько выше, чем для низкопроцентных фосфоритов.

в) Себестоимость m усвояемой P_2O_5 в суперфосфате из кролевецкого фосфорита при стоимости сырья при незначительном развитии рудника приблизительно такая же, как из апатитовой породы, а в перспективе несколько ниже.

Стоимость m усвояемой P_2O_5 в супере из изюмских и актюбинских фосфоритов значительно выше, чем из кролевецких. Щигровские фосфориты также дают худшие показатели, чем кролевецкие.

Стоимость усвояемой P_2O_5 в суперфосфатах из смесей является равной средне-арифметической от стоимости суперфосфатов, полученных порознь из разного вида сырья.

3. За отсутствием достаточного количества данных нами не были произведены расчеты по получению суперфосфата из механически обогащенной апатитовой породы.

Нужно полагать, что техно-экономические показатели будут в этом случае средними между данными для апатитовой породы и флотационных концентратов.

4. Техно-экономические подсчеты по производству фосфоритной муки из кролевецкого фосфорита показывают, что при подсчетах по существующим ценам стоимость m P_2O_5 в фосфоритной муке в 2,5 раза ниже, а при подсчетах по перспективным ценам 3—3,3 раза ниже стоимости m усвояемой P_2O_5 в суперфосфате из апатитовой породы и низкопроцентных фосфоритов.

Размер капиталовложений соответственно для фосфоритной муки приблизительно в 5 раз меньше.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что производство суперфосфата в перспективе следует базировать исключительно на апатитовых концентратах, а украинские фосфориты использовать главным образом для производства концентрированных удобрений и в известной мере фосфоритной муки, при чем последней в тех пределах, при которых для получения такого же агрономического эффекта, как из суперфосфата, потребуется не свыше чем 3-х кратное увеличение ее дозировки по P_2O_5 в сравнении с суперфосфатом.

6. Применение низкопроцентных фосфоритов в качестве примеси к высокопроцентному сырью в суперфосфатном производстве может носить временный характер до надлежащего разворота производства апатитовых концентратов и овладения методами переработки низкопроцентных фосфоритов на концентрированные удобрения.

Вместе с тем следует учесть, что в случае дефицита фосфатного сырья при избытке апатитовой породы может быть целесообразным временно давать на суперфосфатное производство апатитовую породу (в особенности рудоотборную, с содержанием порядка 32—33% P_2O_5 в сырье), а фосфорит для производства фосфоритной муки для увеличения баланса потребления фосфатных туков.

Решение этого вопроса в основном зависит от сравнительной агрономической эффективности применения фосфоритной муки и суперфосфата для разных районов и культур Украины.

Надійшло до Редакції
21-VI 1932 р.

ПОПЕРЕДНІ ТЕХНОЕКОНОМІЧНІ ОБЧИСЛЕННЯ ВИРОБНИЦТВА АМОНІЙ-СУЛЬФАТУ З ГІПСУ

Г. І. Горштейн і А. Н. Вишневський

(Україну, технологічний відділ)

Амоній-сульфат можна виробляти з різної сировини і різними способами. Крім загально-відомого способу виробництва амоній-сульфату з сульфатової кислоти та амоніяку, для України в зв'язку з наявністю міцних покладів дешевого високоякісного гіпсу із дефіцитом сульфатової кислоти, особливо гострий інтерес становлять способи виробництва амоній-сульфату з гіпсу.

Вживаючи ці способи, можна сполучити амоніак і кислотний радикал гіпсу в випробоване угноєння — амоній-сульфат. Отже відпадає потреба витратити сульфатову кислоту на виробництво амоній-сульфату.

Амоній-сульфат можна приготувати з гіпсу за такими трьома варіантами, які не впливають ґрунтовно на перебіг процесу та добуток готового продукту:

1. Діяння газуватих амоніяку та вуглекислого газу на спорошкований гіпс, суспендований у воді.

2. Діяння вуглекислого газу на спорошкований гіпс, суспендований в амоніяковому розчині.

3. Взаємодіяння спорошкованого гіпсу з розчином амоній-карбонату, одержуваного в процесі очищення коксового газу для синтезу амоніяку або виготовленого окремо з газуватих амоніяку та вуглекислого газу в окремій апаратурі.

Кожний з цих варіантів виробництва амоній-сульфату може мати за певних умов промислове значення, що залежить од наявності в районі виробництва того чи того виду амоніякової сировини та вуглекислого (наприклад, рідкий синтетичний амоніак, амоніякова вода газових та коксобензоліних заводів, амоніяковий розчин, одержуваний у виробництві фосфатів амонію, вуглекислий газ заводів синтетичного амоніяку, вуглекислий газ димових газів, CO_2 вапнярок тощо).

Завдання цієї роботи — визначити для певного місця виробництва відносну економічність тих з зазначених варіантів виробництва амоній-сульфату з гіпсу, відносно яких є достатні дані, і порівняти методу виробництва амоній-сульфату з гіпсу з методом одержувати його з сульфатової кислоти.

Для наших обчислень потужність устави беремо — 40 тис. т амоній-сульфату на рік.

З огляду на те, що в СРСР ще нема досвіду з виробництва амоній-сульфату з гіпсу¹ в дальших обчисленнях передбачено деякі резерви, щоб компенсувати можливі недообліки витрат виробництва.

Виробництво амоній-сульфату з гіпсу можна поділити на такі стадії:

1. Спорошковання гіпсу та виготовлювання суспензії.
2. Переведення реакції утворювання амоній-сульфату.
3. Одфільтрування та промивання шлямю.
4. Концентрація розчинів амоній-сульфату.
5. Відокремлення кристалів амоній-сульфату від матерічного розчину.
6. Сушіння продукту.

Зазначені стадії однакові для всіх варіантів виробництва крім стадії другої, яка міняється залежно від методи виробництва (на газах, на розчині амоній-карбонату тощо).

Отже за основу наших обчислень беремо одну методу нашої роботи (на газуватих амоніяку та вуглекислому газі) і потім введемо поправки, зв'язані з іншими методами роботи.

Технологічні обчислення

а) Спорошковання гіпсу

Для перемелювання та спорошковання гіпсу влаштовується дробарку Блека та трубчастий млин, в якому спорошковання провадять за мокрою методою. На мокрій методі зупиняємось з таких міркувань:

1. нема потреби одержувати сухе гіпсове борошно;
2. виробничі витрати при мокрій методі нижче;
3. усуваються втрати пороху, які на уставах, що працюють за сухою методою, доходять до 3% спорошкованого матеріалу;
4. нема потреби попередньо сушити гіпс перед спорошкованням.

До цього треба ще додати, що при роботі на розчині амоній-карбонату можна давати цей розчин у млин замість води і таким чином почасти використати млин, як реакційний апарат.

Вихідну сировину беремо такого складу:¹

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	97,4%
CaCO_3	2,6%
		100%

З *m* гіпсу одержімо 756 кг готового продукту — амоній-сульфату (див. схему матеріального балансу виробництва).

¹ До теперішнього часу ще нема даних про роботу півзаводської устави.

¹ Гіпс Артемівського алябастрового заводу.

Виробництво амоній-сульфату на добу = $40.000 : 330 = 120$ т,
отже гіпсу на млин повинно надійти на добу

$$\frac{120 \cdot 1.000}{756} = 159 \text{ т},$$

що відповідає спорошкованню гіпсу на годину кругло 7 т.

Для мокрого спорошковання в млин надходить вода від промивання шлямуну в такій кількості, щоб одержувана пульпа легко текла.

Припустимо, що в пульпі для цієї умови повинно бути (як і в разі спорошковання фосфоритів у виробництві преципітату) 40% вологи.

Годинна витрата води на млин становитиме:

$$\frac{7 \cdot 4}{6} = 4,7 \text{ т},$$
 звідки загальна кількість пульпи на годину

дорівнюватиме:

$$7 + 4,7 = 11,7 \text{ т з об'ємом } \frac{7^1}{2,31} + 4,7 = 7,6 \text{ м}^3$$

Для пульпи, що виходить з млину, влаштовується 2 резервуари загальною місткістю на восьмигодинний запас, тобто на $7,6 \cdot 8 = 61 \text{ м}^3$. Припускаючи коефіцієнт використання об'єму резервуару — $0,7$, одержимо корисний об'єм обидвох резервуарів = 43 м^3 . Висота збірника = $3,5$ м, діаметр = 4 м.

Потужність мотора на млин за проектними даними становить 100 кв. Мотори на перемішувалку для гіпсової пульпи — 4 кв. на кожний резервуар.

б) Виготовлювання суспензії для реакційного відділку

Обчислення відсоткового вмісту води в суспензії ведеться таким чином, щоб одержуваний фільтрат містив 35% амоній-сульфату, бо більший уміст амоній-сульфату може призвести до ускладнень у роботі реакційних та фільтрувальних апаратів.

Для обчислень коефіцієнт розкладання гіпсу беремо 90% (на підставі лабораторні дослідження показали можливість дійти $96 - 98\%$).

Уміст $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в гіпсі дорівнює $97,4\%$.

Розкладається з t гіпсу $\text{CaSO}_4 : 770 \cdot 0,9 = 694$ кг з 694 кг CaSO_4 утворюється:

$$\frac{694 \cdot 132}{136} = 673,5 \text{ кг } (\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \text{ та}$$

$$\frac{694 \cdot 18}{136} = 92 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

(одна молекула води витрачається, щоб перетворити амоніак на вуглекислоту на амоній-карбонат).

¹ 2,31 — питома вага гіпсу.

Щоб одержати 35% розчин амоній-сульфату на 673,5 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ треба мати води:

$$\frac{673,5 \cdot 65}{35} = 1.250 \text{ кг.}$$

Отже на m гіпсу треба додати води:

$$1.250 - 92 = 1.158 \text{ кг}$$

з них $\frac{1.000 \cdot 40}{60} = 667^1$ кг надходить до млину, а решта $1.158 -$

$- 667 = 491$ кг до перемішувалки, щоб розводити суспензію перед надходженням її до реакційних апаратів.

Припустимо, що вся свіжа вода, яка надходить до виробництва, витрачається на промивання шлямуну, щоб максимально витягти з нього розчин амоній-сульфату і лише промивні води з фільтратів надходять як на млин, так і на розводнення суспензії перед надходженням її до реакційних апаратів. Виготовлення такої робочої суспензії відбувається в дерев'яних баках з перемішувалками, які обертаються за допомогою моторів потужністю 2 к. с.

Баки візьмемо розміром — діаметр = 2 м, висота = 2 м.

Робочий об'єм баків ($\frac{3}{4}$ від загального) дорівнює $4,5 \text{ м}^3$. Потрібно буде 2 таких баки, виходячи з розрахунку об'єма пульпи при півгодинній розмішуванні, завантажуванні та вивантажуванні.

Після змішування суспензії надходить до резервуару місткістю на 4-годинний запас. Кількість резервуарів з перемішувалками — 3 з діаметром — 3 м, висотою 3 м.

в) Реакційний відділок

Реакція утворення амоній-сульфату відбувається в реакційних баках, які становлять собою залізні циліндри з конічним дном, герметичною покриттям, гвинтовою перемішувалкою та водяною обгорткою для охолодження².

Амоніак-газ надходить через центральну трубу, а вуглекислий газ через трубки розташовані по обводі кола. В апараті підтримують температуру 40°C за допомогою водяного охолодження. Розміри окремих частин баків такі: висота циліндричної частини дорівнює 2 м; висота конічної частини дорівнює 0,8 м, діаметр дорівнює 2,5 м, об'єм апарату — 10 м^3 ; за робочий об'єм вважаємо $\frac{3}{4}$ загального об'єму, що становить $7,5 \text{ м}^3$.

Час роботи апарату — 3,5 год.; завантаження — $\frac{1}{4}$ год.; вивантаження — $\frac{1}{4}$ год. Разом 4 год. За цей час за обчисленням треба перепустити $44,4 \text{ м}^3$ суспензії. Отже кількість реакційних баків дорівнює $44,4 : 7,5 = 6$. Беручи 4 запасних баки, маємо всього 10 баків.

¹ Див. матеріальний баланс.

² Реакція взаємодіяння між CO_2 і NH_3 екзотермічна.

Втрати газів можуть відбуватися лише через нещільності. Орієнтовно беремо їх—2%. Для вуглекислого газу слід ще зважити на те, що близько 0,5% збиратимуть промивні води та фільтрат.

Обчислення кількості вуглекислого газу провадимо за стехіометричними нормами плюс 2,5%. Обчислення кількості амоніаку провадимо за стехіометричними нормами плюс 3% втрат.

г) Фільтрування

Щоб фільтрувати одержувану суспензію, влаштовують обертові ячeyкові фільтри типа Вольфа або Олівера. Для обчислень припускаємо як мінімальну продукційність 1 м² фільтра 150 кг шлямю на годину. Це відповідає даним про продукційність фільтрів для шлямю й кальцій-карбонату, одержуваного при виробництві каустика за вапняковим способом. (Проте можна гадати, що шлям, одержуваний при виробництві амоній-сульфату, фільтруватиметься ліпше).

При виробництві амоній-сульфату близько 5 т на годину і відповідній витраті гіпсу 6,6 т на годину, кількість сухих речовин у шлямі становитиме: $\frac{632}{1.000} \cdot 6,6 = 4,28$ т на годину (див. матеріальний баланс).

Припустимо, що після відфільтрування розчину амоній-сульфату від шлямю, в останньому лишиться 30% розчину від ваги вогкого шлямю, що становитиме:

$$\frac{4,28 \cdot 30}{70} = 1,80 \text{ т},$$

які містять $1,80 \cdot 0,35 = 0,512$ амоній-сульфату.

Загальна кількість шлямю, одержуваного на фільтрах, становить $4,2 + 1,8 = 6$ т на годину. Потрібна фільтрувальна поверхня дорівнює: $\frac{6}{0,160} = 37$ м².

Таким чином можна запроектувати 3 робочих фільтри з робочою поверхнею 12 м² кожний та один резервний.

Щоб витягти з шлямю амоній-сульфат, що лишився в шлямі, шлям промивають водою. Кількість води для промивання візьмемо відповідно до витрати води на виготовлювання суспензії для реакції, цебто $1,158 \cdot 6,6 = 7,64$ т на годину, де 6,6—годинна витрата гіпсу, а 1,158—витрата води на т гіпса для виготовлення суспензії.

Намічаємо подвійне промивання: спочатку на фільтрах для відокремлювання шлямю від розчину амоній-сульфату, а потім на додаткових фільтрах з попереднім скаламучуванням шлямю з промивною водою. Беручи продукційність фільтрів для промивання таку саму, як і основних фільтрів, улаштовуємо 3 ро-

бочих фільтри та один запасний. Уміст амоній-сульфату в відмитому шлямі (втрати в шлямі) становить 1 — 2% від загального добутку амоній-сульфату.

Фільтрат містить деяку кількість вільного амоніяку, що не прореагував з гіпсом. Цей амоніак нейтралізуємо сульфатовою кислотою.

д) Випарювання

На випарювання надходить розчин з умістом близько 38% амоній-сульфату. У реакційному відділку ми одержуємо 35-ти відсотковий розчин амоній-сульфату, але при нейтралізації вільного амоніяку концентрація розчину збільшується до 38%.

Кількість води, що її треба випарити при годинній продукційності 5 т амоній-сульфату, становить:

$$\frac{62}{38} \cdot 5 = 8,2 \text{ т на годину, а з поправкою на вологість амоній-сульфату після центрофуг } 8\%, \text{ близько } 7,5 \text{ т на годину.}$$

За даними проф. Зуєва у трикорпусному випарникові 1 кг пари випаровує 2,7 кг води.

Продукційність 1 м² випарника залежить од багатьох чинників: од температури, характеру рідини, що випаровує, матеріялу випарника тощо. За даними проф. Зуєва, за умов цукрового виробництва, у трикорпусному випарникові з 1 м² випарника випаровує близько 30 кг на годину.

Ураховуючи можливість випадання гіпсу при випарюванні беремо з обережності продукційність у 2,5 рази меншу. Одержімо потрібну огрівну поверхню $\frac{7.500}{12}$, що дорівнює 600 м² (кругло).

Витрата пари на годину становитиме: $7,5 \cdot 2,7 = 2,9 \text{ т}$.

Для двокорпусного випарника робоча поверхня становитиме близько 400 м²; 1 кг пари випаровує близько 1,85 кг води й витрата пари на годину буде: $7,5 : 1,85 = 4 \text{ т}$.

Для однокорпусного вакуум-апарата одержимо: огрівна поверхня — 200 м²; витрати пари — 8,7 т на год.

Витрата пари на 1 т амоній-сульфату з вологістю 1% в одно-два або три корпусному випарнику відповідно становитиме:

$$0,565 \text{ т} \quad 0,80 \text{ т} \quad 1,65 \text{ т}$$

Робочі огрівні поверхні:

$$600 \text{ м}^2 \quad 400 \text{ м}^2 \quad 200 \text{ м}^2$$

За наших умов оптимальним варіантом буде, як видно, двокорпусний випарник і цей варіант ми візьмемо за основу дальших обчислень.

е) Центрофугування та сушіння амоній-сульфату

Через невелику потужність виробництва проектуємо центрофугування на звичайних центрофугах Вестона. Візьмемо такі розміри центрофуг: діаметр барабану 1,2 м, висота його 750 мм, поверхня фільтрувального сита 2,8 м².

За обчисленням одержимо: потрібна кількість 6 робочих центрофуг; крім того передбачаємо в резерві 2 центрофуги.

Витрата електроенергії на центрофуги при витраті її 3 к. с. на 1 м², становитиме приблизно 40 кв.

У виробництві амоній-сульфату можна було б обмежитись центрофугами, збільшивши час фугування з таким розрахунком, щоб одержати продукт з умістом 2—3% вологи. Але з обережності ми запроєтуємо також сушіння амоній-сульфату з тим, що на центрофугах уміст вологи доводиться лише до 8%.

Сушіння амоній-сульфату з 8% до 1% вологости провадимо гарячим повітрям з температурою не вище 100°C. Для сушіння візьмемо барабану сушарку.

Розміри сушильного барабану: діаметр—2 м; довжина—8 м.

Підогрів повітря для сушіння робиться змішуванням його з паливневими газами.

МАТЕРІАЛЬНИЙ БАЛАНС ВИРОБНИЦТВА АМОНІЙ СУЛЬФАТУ З ГІПСУ, КОРИСТУЮЧИСЬ З ГАЗОВАТОГО АМОНІЯКУ ТА ВУГЛЕКИСЛОТИ

(Обчислення зроблено на 1000 кг гіпсу)

Склад вихідних матеріалів, потрібних для виробництва.

а) Склад гіпсу:

CaSO ₄ · 2H ₂ O	— 97,4%
CaCO ₃	— 2,6%
	<u>100,0%</u>

Амоніак — 100%-вий; вуглекислий газ з умістом 90% CO₂

б) Баланс гіпсу (у кг)

З гіпсу, що надійшов до виробництва

	CaSO ₄	H ₂ O	CaCO ₃	Разом
Надходить до виробництва разом з гіпсом	770	204	26	1.000
Реагує, утворюючи амоній-сульфат	694 ¹	184	—	878
Залишається поза реакції та переходить у шлам	76	20	26	122

в) Баланс вуглекислого газу (у кг)

	CO ₂	Інші домішки	Разом
Надходить до виробництва з газом	255	29	284
Реагує, утворюючи амоній-сульфат	224	—	224
Залишається поза реакції та втрачається	31	29	60

¹ Коефіцієнт розкладання гіпсу приймаємо 90%.

² Коефіцієнт використання CO₂ приймаємо 90%.

г) Баланс амоніяку (у кг)³

Находить до виробництва	199
Реагує, утворюючи амоній-сульфат	17,5
Переходить у розчин амоній-сульфату у вигляді амоній-карбонату	19,3
Утрати	6,0

д) Баланс амоній-сульфату

Утворюється $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ через взаємодіяння гіпсу з амоніяком та вуглекислою	673,5 кг
Утворюється $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ через нейтралізацію розчину сульфатовою кислотою	75 кг
Разом	748,5 кг

Ураховуючи 1% вологости остаточного продукту, одержимо на 1.000 кг гіпсу, що надійшов до виробництва, 756 кг амоній-сульфату.

Примітка. У балансі не взято на увагу можливе забруднення амоній-сульфату домішкою деякої кількості гіпсу.

Витратні коефіцієнти

На підставі вищенаведених технологічних обчислень і матеріального балансу, беремо такі витратні коефіцієнти на *m* амоній-сульфату з умістом 99⁰/₁₀₀ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

	Одиниці вимірювання	На виготовлення пуплини	На реакцію фільтрування та нейтралізацію	На випарювання	На центрофугування та сушіння	Разом по виробництву
1. Гіпс	<i>m</i>	1,35	—	—	—	1,35
2. Вода оборотна	<i>м</i> ³	0,9	15	10	—	26
3. Вода свіжа	<i>м</i> ³	—	1,7	—	—	1,7
4. Вуглекислий газ (з умістом 99 ⁰ / ₁₀₀ CO_2)	<i>m</i>	—	0,384	—	—	0,384
5. Амоніак (100 ⁰ / ₁₀₀)	<i>m</i>	—	0,269	—	—	0,269
6. Сульфатова кислота (з переобчисленням на моногідрат)	<i>m</i>	—	0,076	—	—	0,076
7. Електроенергія	квч	20	20	10	10	60
8. Пара (нормальна)	<i>m</i>	—	—	0,8	—	0,8
9. Паливо	<i>m</i>	—	—	—	0,01	0,01

³ Коефіцієнт використання амоніяку приймаємо 90⁰/₁₀₀.

Кошторисні дані щодо устаткування та виробничої робітничої сили

Нижченаведені кошторисні дані щодо устаткування та виробничої робітничої сили базуються, головним чином, на проектних матеріалах подібних технологічних процесів інших виробництв.

У тих випадках, коли в кошторисах указано імпортове устаткування, це зроблено лише, щоб спростити технологічні обчислення, бо справа торкається устаткування, яке раніш довозили з-за кордону і в нас немає проектних даних про вартість виготовлення його в СРСР.

При проектуванні та будівництві все устаткування буде, по змозі, радянського виробництва. Треба гадати, що вартість його буде досить близька до вартості імпортового устаткування зважаючи нарахування, прийняті при кошторисних обчисленнях.

Дані щодо устаткування та виробничої робітничої сили наводимо по окремих стадіях виробництва:

а) ВІДДІЛ РОЗМЕЛЕННЯ ГІПСУ

Назва устаткування	Кількість робочих апаратів	Кількість резервних апаратів	Разом апаратів	Вартість одиниць на карб.	Загальна вартість на карб.	
					Радянське	Імпортове
1. Транспортёр гіпсу	1	1	2	10.000	20.000	—
2. Дробарка Блека	1	1	2	10 000	20.000	—
3. Трубчастий млин	1	1	2	18.000	—	36.000
4. Збиральники пульпи	2	—	2	2.000	4.000	—
5. Збірн. регулятор промивної води	1	1	2	500	1.000	—
6. Смок, щоб перепомпувати пульпу	1	1	2	1 000	2.000	—
7. Мотор для транспортера	1	1	2	1.000	2.000	—
8. Мотор для млина	1	1	2	5.000	10 000	—
9. Мотор для перемішувалки	2	—	2	500	1.000	—
10. Шнек д/перемеленого гіпсу	1	1	2	500	1.000	—
11. Елеватор	1	1	2	2.500	5.000	—
12. Трубопроводи	—	—	—	—	5.000	—
Разом	—	—	—	—	73.000	36.000

нарахування на радянське устаткування	58% ¹	42.000	—
на імпортове устаткування	133% ¹	—	47.800
Разом		115.400	83.800

Всього 199.200 карбо-
ванців, цебто беремо круг-
ло 200.000 крб.

На 1 т амоній-сульфату припадає — 5 крб.

Робітнича сила

Біля трубчастого млина . . . 1 ч.	} разом 3 ч. на зміну.
Біля збірника пульпи . . . 1 ч.	
Біля транспортера 1 ч.	

Фонд зарплати на рік разом з нарахуваннями 15.600 крб.,
цебто на 1 т продукції припадає 41,3 коп.

РЕАКЦІЙНИЙ ВІДДІЛ

Назва устаткування	Кількість			Вартість одиниці на крб.	Загальна вартість	
	Робочих апаратів	Резерв- них апа- ратів	Разом апаратів		Радян- ське	Імпор- тове
1. Вимірники пульпи	1	1	2	2.000	4.000	—
2. Дерев. бачок для розпо- длу промивн. води	1	1	2	2.000	4.000	—
3. Баки для виготовлювання суспензії з перемішувал- ками	2	—	2	4.000	8.000	—
4. Жолоб для пульпи з шнеком	2	—	2	5.000	10.000	—
5. Реакційні баки з гвинто- вими перемішувалками і обгорткою	6	4	10	5.000	50.000	—
6. Жолоб з шнеком	2	—	2	5.000	10.000	—
7. Резервуар для приймання суспензії з реакційних баків	1	—	1	4.000	4.000	—
8. Смок для суспензії	1	1	2	500	1.000	—
9. Жолоб з шнеком над філь- трами	2	—	2	5.000	10.000	—
10. Фільтр типа Олівера з філь- трув. поверхнею 12м ²	6	2	8	15.000	—	120.000

¹ Нарахування взято за нормами, що їх вживає Хемпроект.

Назва устаткування	Кількість			Вартість одиниці на крб.	Загальна вартість	
	Робочих апаратів	Резерв- них апа- ратів	Разом апаратів		Радян- ське	Імпор- тове
11. Шнеки для шлямю	2	—	2	2.000	4.000	—
12. Резервуар для змішування шлямю з водою	2	—	2	1.000	2.000	—
13. Смок для висмокування шлямю	2	2	4	500	2.000	—
14. Бак для фільтрата	2	—	2	5.000	10.000	—
15. Бак для промивних вод	2	—	2	3.000	6.000	—
16. Смок фільтрату на випа- рювання	1	1	2	500	1.000	—
17. Смок промивних вод	1	1	2	500	1.000	—
18. Смок холодної води	1	1	2	1.000	2.000	—
19. Вакуум-смок для фільтрів	2	—	2	10.000	20.000	—
20. Електроустаткування	—	—	—	—	20.000	—
21. Трубопроводи	—	—	—	—	30.000	—
22. Збіральник сульфатової ки- слоти	1	1	2	500	1.000	—
23. Нейтралізатор	1	—	1	3.000	3.000	—
24. Смок сульфатової кислоти	1	1	2	1.000	2.000	—
25. Контрольно-вимірчі при- ладдя	—	—	—	—	5.000	—
Разом	—	—	—	—	210.000	120.000
Нарахування на радянське устаткування 58%	—	—	—	—	122.000	—
Нарахування на імпортове устаткування 133%	—	—	—	—	—	159.500
Разом	—	—	—	—	332.000	279.500
Всього	—	—	—	—	611.500 крб.	

Беремо кругло 600.000 крб., цебто на 1 т продукції припадає 15 крб.

Робсила

Баки для виготовлення суспензії	1 ч.
Апарати (реакційні баки)	2 ч.
Фільтри	2 ч.
Обслуговування компресорів, смоків та інших механізмів	2 ч.
Нейтралізатор	1 ч.

Разом 8 ч. на зміну

Пересічний фонд зарплатні на чоловіка на рік 5.500 крб. (3 зміни). Загальний фонд зарплати 44.000 крб. на рік разом зі всіма нарахуваннями, що становить на 1 т продукції 1 крб. 10 коп.

Витрати електроенергії близько 20 квч.

в) ВІДДІЛ ВИПАРЮВАННЯ

Назва устаткування	Кількість		Вартість один крб.	Загальна вартість	
	Робочих апаратів	Разом		Радянське	Імпорто- ве
1. Випарна устава складається з випарників і циркуляторів для випарювання розчинів з 2 фалшивими днищами і вальц. трубками. Поверхня кожної 200 м ² . Відповідальні частини (трубки й інші) виготовлено з 2А	2	3	300 крб.м ²	50.000	130.000
2. Смок для розчину на випарювання	1	2	500	1.000	—
3. Смок материчного розчину.	1	2	200	400	—
4. Кристалізатор сульфату . .	2	3	2.000	6.000	—
5. Трубопроводи	—	—	—	15.000	—
Разом	—	—	—	52.400	130.000
Нарахування на радянське устаткування 58%	—	—	—	42.000	—
Нарахування на імпортове устаткування 133%	—	—	—	—	179.000
Разом	—	—	—	94.400	309.000
Всього	—	—	—	—	403.700

Беремо кругло 400.000 крб., що становить на 1 т продукції 10 крб.

Штат робсили 3 ч.; фонд зарплатні 16.500 крб. на рік, цебто на 1 т продукції припадає 41,3 коп. зі всіма нарахуваннями та накладними витратами.

Витрата електроенергії близько 10 квч.

Через те, що випарники запроєктовано з V2A, дуже важко було визначити її вартість. Для переведення хоча б орієнтовних підрахунків ми скористалися з матеріалів Хемпроєкту відносно вартости 1 м² різних виробів з заліза та спецсталі „V2A“.

Вважаємо, що тут цікаво навести цю таблицю.

Порівняльна вартість матеріялу з „V2A“ і звичайно-вживана ціна за 1 кг.

Матеріал 2A	Ціна на нім. мар- ки за даними Хемпроєкту	Ціна на карб. (1 марка=0,47 крб.)	Ціна на карб. з нарахуванням 133%	Звичайні мате- ріяли радян- ського вироб- ництва	Відпущена ціна на крб.	Ціна з нараху- ванням 58% на крб.	Коефіцієнт V2A до ціни звич. ма- тер. без нарахув.	Коефіцієнт V2A до ціни звич. ма- тер. з нарахув.
Аркушева. сталь	3,3	1,55	3,62	Аркушево зал. 5мм	0,15	0,24	10,3	15,2
Резервуари . . .	7,78	3,66	8,53	Резерв. зал. . . .	0,60	0,95	6,1	9,0
Цистерни залізні	4,2	1,97	4,60	Цистерни зал. . .	0,60	0,95	3,3	4,85
Труби d=600 мм	5,09	2,39	5,58	Труби зал. нютов.	1,00	1,58	2,4	3,54
Труби d=100 мм	5,9	2,77	6,45	Труби манесманів- ські тонкостінні d=100 мм . .	1,05	1,66	2,6	3,88
„ d= 50 мм	7,22	3,39	7,90	„ = 50 мм . .	1,77	2,80	1,9	2,82
„ d= 20 мм	13,4	6,30	14,65	„ = 20 мм . .	2,09	3,30	3,0	4,45
Пересічний коефіцієнт	—	—	—	—	—	4,22	—	6,25
а не ураховуючи аркушеву сталь	—	—	—	—	—	3,30	—	4,80

Випарник, зроблений з звичайних матеріалів коштуватиме згідно з даними кошторисів закінчених проєктів 80—90 крб. за 1 м² огрівної поверхні.

Згідно з наведеною порівняльною вартістю виробів з заліза й V2A пересічне збільшення вартости становить 3,3—4,2 рази (коли брати вартість без нарахувань).

Беручи за основу вартість 1 м² огрівної поверхні з звичайних матеріалів 90 крб. і пересічний коефіцієнт збільшення вартости 3,3, одержимо для випарника, зробленого з V2A вартість 1 м² огрівної поверхні 300 крб. ту саму вартість, яку ми прийняли для наших обчислень.

На радянське устаткування віднесено вартість конденсатора, барометричного ящика, трубопроводів, майданчиків, контрольно-вимірчого приладдя тощо.

г) ВІДДІЛ ЦЕНТРОФУГ ТА СУШАРОК

Назва устаткування	К і л ь к і с ь т ь			Вартість одиниці на крб.	агальна варт.	
	Робоч. апаратів	Резервн. апаратів	Разом апаратів		Радян- ське	Імпор- тове
1. Шнек під центрофу- гами	1	1	2	5.000	10.000	—
2. Центрофуги Вестона з д.—1.200 мм.	6	2	8	5.000	40.000	—
3. Шнек для сульфата на сушіння	1	1	2	5.000	10.000	—
4. Збіральник фільтрату	1	—	1	2.000	2.000	—
5. Ківшевий елеватор:	1	1	2	2.000	4.000	—
6. Сушільний барабан.	1	1	2	40.000	80.000	—
7. Мотори для центро- фуг	6	2	8	1.000	8.000	—
8. Мотор для шнека .	1	—	1	1.000	1.000	—
9. Мотор для елеват. .	1	—	1	1.000	1.000	—
10. Мотори для сушарки	1	1	2	2.000	4.000	—
11. Пасовий транспор- тер з сушарки до склепу	1	—	1	10.000	10.000	—
12. Мотор для транспор- тера	1	—	1	1.000	1.000	—
Разом	—	—	—	—	171.000	—

Нараховання на радянське устаткування 58% . . 99.000

Всього 270.000 крб.

цебто на 1 т продукції припадає вартість устаткування 6 крб.
75 коп.

Робсила

Центрофуги 6 ч. }
Шнеки та елеватори . . . 1 ч. } Разом 8 ч. на зміну
Сушарка 1 ч. }

Фонд зарплатні 44.000 крб. Отже на 1 т продукції разом
з нарахованнями та накладними витратами припадає 1 крб.
10 коп.!

Витрата електроенергії близько 10 квг.

Устаткування склепів тощо

Устаткування склепу для гіпсу орієнтовно	70.000	крб.
Газгольдер вуглекислого газу з устаткуванням	20.000	"
Газгольдер амоніаку з устаткуванням	35.000	"
Устаткування склепу продукції	80.000	"
	<hr/>	
Разом	205.000	крб.
Монтаж, тощо	119.000	"
	<hr/>	
Разом	324.000	крб.

Виробничі будівлі

25.000 м ³ á 12 крб. за м ³	300.000	крб.
Склепи, рахуючи на двомісячний запас ¹ 20.000 м ³ á 7 крб.	140.000	"
	<hr/>	
Разом будівлі та склепи	440.000	крб.

Зведення капітальних витрат

Устаткування

1. Відділу розмелення гіпсу	200.000	крб.
2. Реакційного відділу	600.000	"
3. Відділу випарювання	400.000	"
4. Відділу центрофуг та сушарок	270.000	"
5. Трансмисії	25.000	"
	<hr/>	
Разом	1.495.000	крб.
6. Електромережа	50.000	"
7. Устаткування парового опалення та провітрювання приміщення контори, лябораторії, роздягальні, тощо á 4 крб. за м ³	60.000	"
8. Устаткування реманентом контори, роздягальні, лябораторії	20.000	"
9. Устаткування склепів	325.000	"
	<hr/>	
Разом вартість устаткування	1.950.000	крб.

Будівлі

1. Виробничі будівлі	300.000	крб.
2. Склепи	140.000	"
3. Контора, лябораторія, роздягальня тощо, 15.000 м ³ á 20 крб.	300.000	"
	<hr/>	
Разом вартість будівель	740.000	крб.
	<hr/>	
Разом капітальних витрат	2.690.000	крб.

¹ За матеріалами техно-економічної записки Хембуду до проекту Дніпрохемкомбінату.

Калькуляція собівартості амоній-сульфату

Щоб повніше з'ясувати економіку виробничого процесу, подаємо калькуляцію по фазах: розмелювання, відділ реакції та фільтрування, випарювання, центрофугування й сушіння.

Усі витрати по кожній фазі подано на 1 т готового продукта амоній сульфату.

Калькуляції складено відповідно до проектних даних з яких узяті ціни на сировину, пару, воду та електроенергію.

Цехові та загальнозаводські витрати вираховані за наявними нормами для амортизації, поточних ремоунтів та накладних витрат.

I. Фаза.

Вартість матеріалів і технічного перероблення для виготовлення гіпсової пульпи в відділі розмелювання на 1 т амоній-сульфату.

Назва витратної статті	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна крб.	Сума крб.
I. Гіпс основні матеріали	т	1,35	3,77	5,09
II. Вода (оберт. і промив.)	м ³	0,9	0,22	0,02
III. Електроенергія	квг	20	0,027	0,54
IV. Виробнича роб. сила зі всіма нараховуваннями	--	—	—	0,42
Разом основні витрати	—	—	—	6,07

V. Цехові витрати

1. Утримання цех. адміністрації, мол. обсл., і рах.-конт. персоналу 0,30
2. Усі нарахування на устаткування за нормою 16% від вартості 0,80
3. Усі нарахування на будівлі за нормою 4,2% 0,09
4. Інші витрати в розмірі 10% од вищенаведених цех. витрат 0,12

Разом цехові витрати . 1,31

Отже цехова вартість 7,38

З цієї суми 5 крб. 09 коп припадає на вартість сировини й 2 крб. 29 коп. на вартість технічного перероблення.

II. Фаза

Вартість матеріалів і перероблення в відділі реакції, фільтрування та нейтралізації фільтрату на 1 т амоній-сульфату.

Назва витратної статті	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна крб.	Сума крб.
I. Основні матеріали				
а) Пульпа	—	—	—	7,38
б) Вуглекислий газ 90% ₀	—	0,384	—	—
в) Амоніак—газ 100% ₀	—	0,269	180	48,42
г) Сульфатова кислота з переобчисленням на моногідрат	—	0,076	45	3,42
Разом по 1-й групі	—	—	—	59,22
II. Вода свіжа	м ³	1,7	0,15	0,26
„ обертова	м ³	1,5	0,22	0,33
III. Електроенергія	квг	20	0,027	0,54
IV. Виробнича робсила зі всіма нараховуваннями	—	—	—	1,10
Разом основні витрати	—	—	—	61,45

V. Цехові витрати

1. Утримання цехової адміністрації, мол. обл. та рах.-конт. персоналу	0,30
2. Усі нараховування на устаткування 16% ₀	2,40
3. Усі нараховування на будівлі 4,2% ₀	0,10
4. Інші витрати в розмірі 10% ₀ од вищенаведених цехових витрат	0,28

Разом цехові витрати 3,08

Отже цехова собівартість 64,53

З цієї суми на технічне перероблення по цій фазі припадає 64 крб. 53 коп. — 59 крб. 22 коп. = 5 крб. 31 коп.

III. Фаза

Вартість матеріалів випарювання амоніа-сульфату на 1 т готового продукта.

Назва витратної статті	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна крб.	Сума крб.
I. Основні матеріали				
Розчин амоній-сульфату з нейтралізаторів	—	—	—	54,53
II. Електроенергія	квг	10	0,027	0,27
I. Пара (нормальна)	т	0,80	3,00	2,40
IV. Вода обертова (на конденс)	м ³	10	0,022	0,22
V. Виробнича робсила зі всіма нараховуваннями	—	—	—	0,42
Разом основні витрати	—	—	—	67,84

VI. Цехові витрати

1. Утримання цехової адміністрації, мол. обол. та рах.-конт. персоналу . . .	0,30
2. Усі нараховування на устаткування за нормою 16%	1,60
3. Усі нараховування на будівлі за нормою 4,2%	0,10
4. Інші витрати за нормою 10% од вищенаведених цехових витрат . . .	2,20
Разом цехові витрати	2,20

Отже цехова собівартість 70,04

З цієї суми на технічне перероблення по цій фазі припадає 74 крб. 04 коп.—64 крб. 53 коп.=5 крб. 51 коп.

IV. Фаза

Вартість матеріалів центрофугування та сушіння на 1 т амоній-сульфату.

Назва витратної статті	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна крб.	Сума крб.
I. Основні матеріали				
1. Сировий амоній-сульфат після кристалізації	т	—	—	70—04
2. Паливо	т	0,01	10,00	0,10
3. Електроенергія	квг	10	0,027	0,27
4. Виробнича робота зі всіма нараховуваннями	—	—	—	1,10
Разом основні витрати	—	—	—	71,51

II. Цехові витрати

1. Утримання цехової адміністрації, мол. обл. та рах. конт. персоналу . . .	0,30
2. Усі нараховування на устаткування за нормою 16%	1,08
3. Усі нараховування на будівлі	0,10
4. Усі витрати в розмірі 10% од вищенаведених цехових витрат	0,16
Разом цехові витрати	1,63

Отже цехова собівартість 73,14

З цієї суми на технічне перероблення по цій фазі припадає 73 крб. 14 коп.—70 крб. 04 коп.=3 крб. 10 коп.

КОШТОРИСНА ОРІЄНТОВНА КАЛЬКУЛЯЦІЯ СОБІВАРТОСТІ 1 т
АМОНІЙ-СУЛЬФАТУ (зведена з фаз)

Назва витратної статті	Одиниця вимірювання	Кількість	Ціна крб.	Сума крб.
I. Основні матеріали.				
1. Гіпс	т	1,35	3,77	5,09
2. Вуглекислий газ (90%)	т	—	—	—
3. Амоніак-газ (100%)	т	0,269	180,00	48,42
4. Сульфатова кислота (з переобчисленням на моногідрат)	т	0,076	45,00	3,42
Разом по I-шій групі	—	—	—	56,93
II. Вода:				
1) свіжа	м ³	1,7	0,15	0,26
2) обертова	м ³	26	0,022	0,57
III. Електроенергія				
	квг	60	0,027	1,62
IV. Пара (нормальна)				
	т	0,80	3,00	2,40
V. Паливо				
	т	0,01	10,00	0,10
VI. Виробнича робота зі всіма нараховуваннями				
	—	—	—	3,04
Разом основні матеріали	—	—	—	64,92
VII. Цехові витрати				
1. Утримання цехової адміністрації, мол. обл. та рах.-конт. персоналу				1,20
2. Усі нараховування на устаткування за нормою 16%				5,88
3. Усі нараховування на будівлі за нормою 4,2%				0,39
4. Інші витрати в розмірі 10% од вищенаведених цехових витрат				0,75
Разом цехові витрати				8,22
Отже цехова собівартість				73,14
Загально-заводські витрати (12% од цехових, не рахуючи вартості сировини)				1,95
Заводська собівартість без упакування				75,09

З цієї суми на сировину та півфабрикати припадає 66 крб. 43 коп. і на технічне перероблення 18 крб. 16 коп.

При чому вартість технічного перероблення розподіляється по фазах таким чином: на відділ розмелювання припадає 2 крб. 29 коп., на відділ реакції та фільтрування—5 крб. 31 коп., на відділ випарювання—5 крб. 51 коп., на відділ центрофугування та сушіння 3 крб. 10 коп., загально-заводські витрати 1 крб. 95 коп.

Із зроблених обчислень виходить, що головна частина вартості технічного перероблювання припадає на відділ реакції, на фільтрування і на відділ випарювання.

Можна чекати, що при уточненні обчислень на основі проектних даних вартість технічного перероблювання зменшиться по відділу реакції та фільтрування за рахунок уживання досконалішої апаратури та збільшення продукційності фільтрів, по відділу випарювання за рахунок збільшення продукційності і м² огрівної поверхні та здешевлення вартості апаратури. У частині центрофугування та сушіння можна теж передбачати деяке зменшення витрат.

Проте, як уже зазначено вище, зважаючи на те, що нам доводиться мати справу з цілком новим виробництвом, неперевіреном ще до цього часу навіть у півзаводському масштабі, ми вважаємо за потрібне з обережності провадити обчислення з деякими резервами.

Добування амоній-сульфату з гіпсу на розчині амоній-карбонату

Дуже інтересним є другий варіант виробництва амоній-сульфату з гіпсу, коли в окремій апаратурі дістають розчин амоній-карбонату, який потім надходить у реакційний відділ, щоб взаємодіяти з перемеленим гіпсом.

Навіть у виробництві амоній-сульфату, сполученому з синтезою амоніяку за конверсійною метою, цебто при наявності концентрованого вуглекислого газу, може мати рацію попереднє виготовлювання розчину амоній-карбонату. Справа в тому, що під час взаємочину гіпсу, амоніяку та вуглекислого газу в одній апаратурі може виникнути утруднення з відводом з маси досить густої консистенції значної кількості тепла, що вилучається під час реакції. Тимчасом, виготовити розчин амоній-карбонату можна без особливих труднощів у апаратурі типа колонки з проміжними охолодними бочками.

Апаратуру реакційного відділу при роботі на розчині амоній-карбонату можна значною мірою спростити і кількісно скоротити. При роботі на малоконцентрованому вуглекислому газу (димові гази та гази вапнярок) ця метода є найдоцільніша, бо наявність великої кількості інертних газів спричиняється до загаяння реакції розкладання гіпсу та зумовлює винесення амоніяку з реакційного апарату.

Особливо інтересною є робота на розчинах амоній-карбонату, коли продукують амоній-сульфат з гіпсу на базі амоніяку, одержуваного метою глибокого охолодження коксового газу. Комбінуючи ці виробництва можна дістати розчин амоній-карбонату, як півфабрикат у процесі очищення коксового газу від вуглекислоти. На цьому варіанті ми в першу чергу зупинимося і дамо техно-економічні обчислення.

При амоніяковому очищенні коксового газу від вуглекислоти дістають розчин амоній-карбонату, який містить близько 26,5% амоній-карбонату та 1% амоніяку (за даними Діпрококусу).

З цього розчину амоніак регенерують у спеціальній апаратурі, при чому складність її та витрата пари на регенерацію залежать од того, якою мірою треба очистити амоніак. Якщо амоніак має надійти на виробництво амоній-сульфату за звичайним способом, то до його очищення не ставлять великих вимог.

Навпаки, якщо амоніак призначається виробляти амоніякову салітру, амоній сульфат за Фаузером, або добрива типа „монтан-салітри“ за У де (розбрикування кислоти в атмосфері амоніяку), треба вживати чистий амоніак.

Подаємо мінімальні витрати на очищення амоніяку від вуглекислого газу, віднесені на 1 *m* амоніяку:

Витрата пари: $6 \text{ m} \times 3 \text{ крб.} = 15 \text{ крб.}$

Утрати амоніяку 2%, $0,02 \text{ m} \times 180 \text{ крб.} = 3 \text{ крб. } 60 \text{ коп.}$

Електроенергія, вода, амортизація, робсила, цехові витрати тощо 6 крб.

Разом кругло 25 крб. на *m* амоніяку, що регенерується.

Обчислення зроблені на підставі техно-економічних даних з амоніякового промивання коксового газу при синтезі амоніяку, наведених у книжці Маляревського та Голованова „Синтеза амоніяку“.

Наведена вартість очищення 1 *m* регенерованого амоніяку є мінімальна. Як ретельніш очищати, з метою використати регенерований амоніак у виробництві амоніякової салітри та монтан-салітри, витрати на очищення будуть значно вищі.

Якщо використовувати розчин амоній-карбонату, одержаний при очищенні коксового газу з метою виробляти амоній-сульфат з гіпсу, зазначені витрати повністю відпадають.

Отже вартість 1 *m* амоніяку, що йде на виробництво амоній-сульфату з гіпсу, зменшується мінімум на 25 карб., що відповідає здешевленню 1 *m* готового продукту — амоній-сульфату на 6 карб. 35 коп.

Крім того дещо зменшуються витрати через спрощення реакційного відділу. Час реакції при роботі на амоній-карбонаті становить лише одну годину замість 3,5 години при роботі на газуватих амоніяку та вуглекислого газу. Тому замість 6 реакційних баків потрібно буде лише 2 і при тому простішої конструкції, що становить економію на капіталовкладаннях близько 40 тис. крб.

Відповідно до цього по реакційному відділу зменшується амортизація та поточний ремонт, витрата електроенергії — приблизно на 5 квг на 1 *m* амоній-сульфату, і води обертової приблизно на 16 м^3 теж на 1 *m* готового продукту.

Витрати по випарюванню не міняються, бо можна вести процес так, щоб концентрація розчину амоній-сульфату, що надходить до випарника, не зменшувалася. З цією метою можна, наприклад, подавати на очищення коксового газу не амонієву воду, а амонієвий розчин амоній-сульфату.

Витрати по кристалізації і сушінню лишаються без зміни. У нижченаведеній таблиці подаємо порівняльні дані щодо собівартості амоній-сульфату, виробленого на газуватих синтетичному амоніяку та вуглекислому газі, з одного боку, і на розчині амоній-карбонату, одержуваному при очищенні коксового газу.

На розчині амоній-карбонату	На газуватих амоніяку та вуглекислоті
Гіпс $1,35 \times 3,77 = 5,09$	$1,35 \times 3,77 = 5,09$
Амоніак	$0,269 \times 180 = 78,42$
Вуглекислота	0,384
Амоній-карбонат з переобчисленням на амоніак ¹ $0,076 \times 45,0 = 3,42$	$0,076 \times 45,0 = 3,42$
Технічне перероблення та всі накладні витрати 17,43	18,16
Заводська собівартість 67,32	75,09

Ця таблиця досить яскраво демонструє переваги споеднання виробництва амоній-сульфату з гіпсу на синтетичному амоніяку з утилізацією розчину амоній-карбонату, що його одержують, очищаючи коксовий газ од вуглекислого газу.

Залишається ще розглянути варіант виробництва амоній-сульфату на розчині амоній-карбонату, виготовленому в окремому апараті (типу колонки з охолодними бочками). На жаль, до цього часу нема даних півзаводських дослідів одержання розчину амоній-карбонату з амоніяку та вуглекислого газу різної концентрації (90% — відхід при синтезі амоніяку за конверсійною метою, 30—33% з ваньярок, 10—13% димові газу тощо).

Але деякі висновки можна зробити, використовуючи аналогію з процесами, що відбуваються в виробництвах кальц. соди за методою Сольве (карбонізація в колонах Сольве) і синтетичного амоніяку за методою глибокого охолодження коксового газу (промивання газу від вуглекислоти).

При наявності концентрованої вуглекислоти капітальні вкладання і всі витрати для варіантів роботи на газуватій сировині (амоніак і вуглекислий газ і на розчині амоній-карбонату будуть приблизно однакові: зменшення їх по реакційному відділу при роботі на розчині амоній-карбонату буде врівноважене додат-

¹ Вартість амоній-карбонату взято, виходячи з вартості амоніяку й не рахуючи витрат по регенерації й очищенню.

ковою апаратурою для його виготовлювання. У разі ж розведеного вуглекислого газу з умістом 12—35% CO_2 обов'язково доведеться виготовлювати попереду розчин амоній-карбонату, бо згідно з даними півзаводських дослідів НІУ, реакція взаємочину гіпсу з амоніяком та розведеним вуглекислим газом відбувається значно повільніше і, розуміється, з великими втратами амоніяку.

Порівняльні техно-економічні показники виробництва амоній-сульфату з гіпсу, фосфогіпсу та сульфатової кислоти в районі Донбасу.

У попередніх розділах було наведено технологічні обчислення та калькуляції для різних варіантів виробництва амоній-сульфату з гіпсу для умов Донбасу № 1.

Тепер дамо основні показники виробництва амоній-сульфату на базі сульфатової кислоти, і потім наведемо порівняльну оцінку різних способів.

Вартість 1 *m* сульфатової кислоти (моногідрата) на перфлотованих піритних хвостах з Уралу визначається на підставі проектних даних 45 крб., виходячи з вартості сировини 26 крб. $\times 0,8 m = 20$ крб. 80 коп. та вартості технічного перероблення 24 крб. 20 коп. (Докладної калькуляції тут не даємо).

Вартість 1 *m* амоній-сульфату з сульфатової кислоти визначається так:

Амоніак	0,264 <i>m</i> \times 180 крб. = 47 крб. 52 коп.
Сульфатова кислота з пере- обчисленням на моно- гідрат	0,767 <i>m</i> \times 45 крб. = 34 крб. 52 коп.
Технічне перероблення (за проектними даними)	3 крб. 50 коп.
Заводська собівартість 1 <i>m</i> амоній-сульфату	85 крб. 54 коп.

Розмір капіталовкладань для заводу амоній-сульфату на базі сульфатової кислоти потужністю 40 *m* амоній-сульфату на добу визначається такими даними:

Устаткування заводу сульфатової кислоти потуж- ністю 30 <i>m</i> на добу (з переобчисленням на моногідрат)	1.800 тис. крб.
Устаткування заводу виробництва амоній-сульфату	350 " "
Будівлі заводу сульфатової кислоти	300 " "
Будівлі заводу виробництва амоній-сульфату	40 " "

Разом капіталовклад. на устаткування становлять 2.150 тис. крб. і на виробничі будівлі 340 тис. крб. (не рахуючи допоміжного устаткування й склепів).

Наведемо зведену таблицю, яка характеризує для різних варіантів собівартість продукції й розмір потрібних капіталовкладань.

Дані в цій таблиці одержано відповідно змінючи ціни на сировину, пару, воду та електроенергію (вартість гіпсу рахували 5 крб. 92 коп. за m , вартість пари 2 крб. за m , електроенергії 2 коп. за квг, води свіжої й обертової 1 коп. за m^3 , сульфатової кислоти на базі флотаційних хвостів з Уралу 42 крб. за m моногідрату, синтетичного амоніяку — 160 крб. за m .)

ЗАВОДСЬКА СОБІВАРТІСТЬ 1 m АМОНІЙ-СУЛЬФАТУ

Місце розташування заводу	На синтет. амон. за конверс. способом	На амоній-карбонаті одержув. очищуючи коксовий газ	На сульфатовій кислоті з Уральськ. флот. хвостів
№ 1	75 крб. 00 коп.	67 крб. 32 коп.	85 крб. 54 коп.
№ 2	68 крб. 68 коп.	61 крб. 17 коп.	78 крб. 25 коп.
У відсотках, вважаючи сульфат-амоній на сульфатовій кислоті за 100%	88%	80%	100%

РОЗМІР КАПІТАЛОВКЛАДАНЬ ВИЗНАЧАЄТЬСЯ ТАКИМИ СУМАМИ

(у тис. крб.)

	Виробнич. устаткування	Допоміжне устаткування	Виробничі будівлі	Допоміжні будівлі	Разом устаткування	Разом будівлі	Разом
По амоній-сульфату з гіпсу	1.495	455	300	340	1.950	640	2.590
По амоній-сульфату з цехом сульфатової кислоти	2.150	455	340	340	2.600	680	3.280

Таким чином при виробництві амоній сульфату з гіпсу дістаємо економію на капіталовкладаннях близько 25% порівнюючи з виробництвом на сульфатовій кислоті й зниження собівартости продукції мінімум на 12% у разі роботи з амоніяком та вуглекислим газом, одержуваними за методою конвересії, і на 20% у разі роботи з розчином амоній-карбонату, одержуваним, очищуючи коксовий газ від вуглекислого газу.

При цьому слід мати на увазі, що в обчисленнях виробництва амоній-сульфату з гіпсу взято з міркувань обережності досить значні резерви.

При роботі з фосфогіпсом відпадає вартість гіпсу — близько 5 крб., а також вартість його розмелення — 2 кр. 30 коп., але

збільшуються витрати на випарювання з 5 крб. 51 коп. приблизно до 8 крб. (кількість води, що її треба випарити приблизно на 50% більше, ніж при роботі з гіпсом).

Отже, для фосфогіпса матимемо здешевлення приблизно на 4 крб. 80 к. на *m* амоній-сульфату порівнюючи з роботою на гіпсі, цебто додаткове зниження собівартости близько на 6%.

У перспективі, у зв'язку з розвитком збагачування донецького вугілля, передбачають одержувати значну кількість місцевої сировини для виробництва сульфатової кислоти — вуглистої іскришу. Поки ще немає досить певних даних відносно кількості й вартости цього іскришу. Орієнтовно можна рахувати його вартість 12¹ крб. за *m*, тоді вартість сульфатової кислоти в районі Донбасу буде близько 30 — 32 крб. за *m* замість 45 крб. на фльотаційних хвостах.

У такому разі собівартість амоній-сульфату з гіпсу буде близька до собівартости його ж з сульфатової кислоти за винятком того випадку, коли для виробництва амоній-сульфату з гіпсу утилізується розчин амоній-карбонату, одержуваний у процесі очищення кокусового газу від вуглекислого газу.

Треба мати на увазі, що вуглисті іскриш має піти в першу чергу для тих виробництв, де сульфатову кислоту не можна замінити іншим фабрикатом (для суперфосфатового виробництва тощо). Отже порівнюючи обидва методи одержувати амоній-сульфат (кислотний та гіпсовий) слід брати варіант роботи заводу сульфатової кислоти на фльотаційних хвостах.

Слід узяти на увагу ще таке міркування. Амоній-сульфат буде компонентом одного з головних типів азотових добрив, що їх передбачається виробляти в СРСР — амоній-сульфонітрата.

Останній час за кордоном уживають нову методу виробляти цей тук, розбризкуючи суміш сульфатової та нітратової кислоти в атмосфері амоніяку (виробництво так званої монтан-салітри).

При цьому можливе деяке зниження собівартости добрива, порівнюючи з продуктом, одержуваним змішуванням, або стопленням амоній-сульфату з амоніяковою салітрою.

Але рівнобіжно розробленню нових метод продукувати амоній-сульфонітрату на базі сульфатової кислоти, розроблюється нові методи на базі гіпса, які обіцяють дати значний економічний ефект. Як приклад, можна навести методи Глуда й Солодовникова. За цими методами відпадає потреба випарювати розчини, одержуючи амоній-сульфонітрат. Крім того, можливий ще ряд інших інтересних варіантів виробництва амоній-сульфонітрату. Наприклад, одержання цієї соли в розчині взаємочинно амоніякового розчину амоніякової салітри з гіпсом і вуглекислим газом, або взаємочинно розчину амоній-карбонату й амоніякової салітри з гіпсом².

¹ Останні калькуляції дають 8 — 10 карб. *m*. *Ред.*

² У цьому разі мабуть буде доцільним подати амоніяковий розчин амоніякової салітри для очищення кокусового газу від вуглекислого газу.

При цьому можна нейтралізувати зайвий амоній-карбонат, що залишається після взаємочину з гіпсом, нітратовою кислотою замість сульфатової, що також дасть певну ощадність.

Нарешті може мати значіння найпростіший варіант сумісного випарювання розчину амоніякової салітри з розчином амоній-сульфату, якого попереду нейтралізовано нітратовою кислотою.

Висновки

1. Зроблені нами техно-економічні обчислення різних варіантів виробництва амоній-сульфату з гіпсу дають оцінку цього способу порівнюючи з виробництвом амоній-сульфату на базі сульфатової кислоти.

Ці обчислення мають попередній характер, бо до цього часу нема ще даних півзаводських дослідів одержувати амоній-сульфат з гіпсу.

Обчислення базувались на даних лябораторних робіт Інституту Угноень і проектних даних подібних технологічних процесів в інших виробництвах.

2. Техно-економічні обчислення дають сприятливі показники для виробництва амоній-сульфату з гіпсу так по капіталовкладаннях, як і по собівартості продукції.

Економія в разі виробництва амоній-сульфату за гіпсовим способом становить приблизно 25% по капіталовкладаннях і від 12 до 20% по собівартості продукції, порівнюючи з виробництвом амоній-сульфату з сульфатової кислоти на базі уральських фльотаційних хвостів.

3. Особливо сприятливі техно-економічні показники дістаємо споеднуючи виробництво амоній-сульфату гіпсовою методою з використанням розчину амоній-карбонату, одержуваного очищенням кокусового газу від вуглекислоти.

У цьому разі собівартість продукції визначається приблизно на 20% нижче від одержуваної за кислотним способом на базі уральських фльотційних хвостів.

4. За орієнтовними даними, можна передбачати, що собівартість амоній-сульфату, одержуваного взаємочинном амоніяку та вуглекислого газу і змуленого у воді гіпсу, буде приблизно така сама, як і продукта, одержуваного взаємочинном гіпсу з окремо виготовленим розчином амоній-карбонату.

5. Намічені нові методи виробляти амоній-сульфат з гіпсу (Глуда, Солодовникова тощо) дають підстави чекати дальшого збільшення економічного ефекту гіпсових способів.

Надійшло до Редакції
21/VI 1932 р.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТ-АМОНИЯ ИЗ ГИПСА

(Укр.НИУ, Технологический Отдел)

Г. И. Горштейн и А. Н. Вишневский

Выводы

1. Произведенные техно-экономические расчеты производства сульфат-аммония из гипса по разным вариантам дают оценку этого способа по сравнению с производством сульфат-аммония на базе серной кислоты. Эти расчеты носят предварительный характер, так как в настоящее время еще нет данных полужа-водских опытов по получению сульфата-аммония из гипса.

Расчеты базировались на данных лабораторных работ Института по Удобрениям и проектным данным по аналогичным техно-логическим процессам из других производств.

2. Техно-экономические, расчеты дают благоприятные показатели для производства сульфата-аммония из гипса как по капиталовложениям, так и по себестоимости продукции.

Так, экономия по этому способу производства в капиталовложениях определяется в размере приблизительно 25% и по себестоимости продукции от 12 до 20% по сравнению с производством сульфат-аммония из серной кислоты на базе уральских флотационных хвостов.

3. Особо благоприятные техно-экономические показатели получают при сочетании производства сульфата - аммония из гипса на синтетическом аммиаке с использованием раствора углекислого аммония, получаемого при очистке коксового газа от углекислоты.

Себестоимость продукции исчисляется при этом приблизительно на 20% ниже, получаемой по сернокислотному способу на базе уральских флотационных хвостов.

4. По имеющимся ориентировочным данным можно предполагать, что себестоимость сульфата-аммония, получаемого действием аммиака и угольной кислоты на гипс, взмученный в воде, будет приблизительно одинаковой с себестоимостью продукта, получаемого взаимодействием гипса с отдельно приготовленным раствором углекислого аммония.

5. Намечаемые новые методы в области производства сульфата-аммония из гипса (Глуда, Солодовникова и др.) могут дать еще большее увеличение экономического эффекта способов переработки гипса.

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

Том VII

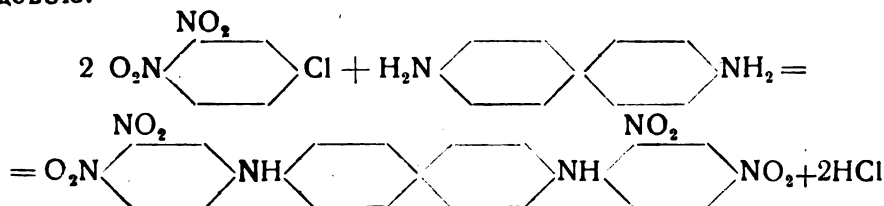
1932 рік

Кн. 4.

НІТРОБАРВНИК ІЗ БЕНЗИДИНУ ТА ДІНІТРОХЛОР- БЕНЗОЛЮ

В. Г. Гулінов

Від конденсації бензидину з надвишком динітрохлорбензолу в суміші з натрій-ацетом утворюється нітропродукт із будовою:



Продукт нерозчинний у воді, досить легко розчиняється в спирті, забарвлений у жовтявожовтогарячий колір.

Коли цей продукт обробляти сульфатовою кислотою, нагріваючи, то його можна перетворити на розчинне сульфопохідне, що являло собою нітробарвник.

Цей нітробарвник фарбує шерсть у кислій ванні $\frac{3}{4}$ —1% у жвавий жовтий колір і відзначається достатньою тривкістю проти світла та миття.

Виготовляти барвник найзручніше так.

18,4 г бензидину та 10,5 г динітрохлорбензолу розчиняють у 250 см³ спирту. До розчину додають 40 г кристалічного натрій-ацетату і суміш нагрівають до кипіння на водяному огрівнику.

Конденсація діється легко і кінчається протягом 2¹/₂—3 годин.

По охолодженні нітропродукт відфільтровують на нуч-фільтрі, промивають водою і сушать.

Щоб добути розчинний нітробарвник, висушений і ретельно подрібнений продукт на холоді обробляють п'ятикратною на вагу пайкою міцної сульфатової кислоти; потім нагрівають на водяному огрівнику доти, поки проба реакційної рідини цілком розчиняється в розведеному розчині соди.

Після цього реакційну масу виливають у воду і барвник висолюють із кислої рідини кухенною сіллю; потім відфільтровують і сушать.

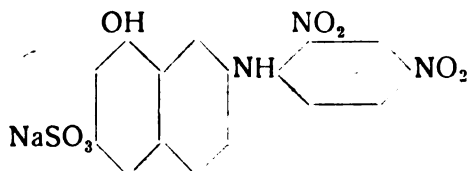
Надійшло до редакції
27-VI—1932 р.

НІТРОБАРВНИК ІЗ 2-АМІНО-8-НАФТОЛЬ-6-СУЛЬФОКИ- СЛОТИ ТА ДІНІТРОХЛОРБЕНЗОЛЮ

В. Г. Гулінов

За один із інтересних представників класи нітробарвників, безперечно, можна вважати барвник із 1-аміно-8-нафтоль-3,6-дисульфоїкислоти та динітрохлорбензолу, виготовленого через конденсацію цих продуктів з домішкою натрій-ацетату¹.

Вважаючи на це, зроблено дальші спроби виготовляти подібні нітропродукти із різних сульфоїкислот амінафтолів та динітрохлорбензолу. З них найінтересніший, як виявилось, був нітробарвник із 2-аміно-8-нафтоль-6-сульфоїкислоти з будовою:



Барвник готували так:

24,0 г гама-кислоти розчиняли в 5,3 г соди та 200 см³ води. До профільтрованого розчину додано 18,0 г кристалічного натрій-ацетату та 20,2 г динітрохлорбензолу. Суміш кип'ятили на сітці з оберненим охолодником, поки зникав динітрохлорбензол, а після того охолоджували.

Конденсація діється легко.

Барвник, що випав, відфільтровували й сушили на повітрі.

Добутий нітропродукт фарбує шерсть у кислій ванні 3,4—1°, у дуже ясний жовтий колір.

Тривкість забарвлення проти світла та миття достатня.

Цікаво відзначити, що спроби виготовити подібний барвник із 1-аміно-8-нафтоль-2,4-дисульфоїкислоти та динітрохлорбензолу за аналогічних обставин зовсім не дали достатнього продукту конденсації.

Надійшло до редакції
27/VI 1932 р.

¹ В. Г. Гулінов, Укр. хем. журнал.

К ВОПРОСУ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ОТХОДОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ГЛИНОЗЕМА ИЗ КАОЛИНА

П. П. Будников и В. М. Дорофеев

(Из лаборатории технологии силикатов Харьковского химико-технологического института)

Украинской филией института прикладной минералогии (лаборатория проф. Шматько М. К.) разработан содовоизвестковый способ извлечения глинозема из каолина. При получении одной *t* глинозема получается 4,5 *t* отходов. Такое большое количество получаемых отходов при производстве глинозема нельзя оставить без внимания.

В лаборатории технологии силикатов ХХТИ, по предложению Украинской филии института прикладной минералогии, мы провели исследование указанных отходов на предмет возможного их использования в силикатной промышленности. Полученный нами отход в количестве 50 кг представлял собою материал белого цвета с желтоватым оттенком. Из указанного количества была отобрана средняя проба для химического анализа, а остальная часть была высушена на воздухе, а затем измельчена в фарфоровой ступке.

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТХОДОВ

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Потеря при прокалив.
26,48	7,59	1,35	28,50	следы	1,97	13,18	20,72

Тонкость помола отходов:

Остаток на сите 900 отв. см² 3%

Остаток на сите 4900 " " 27,5%

Использование отходов для производства вяжущих веществ

1. Отход, как катализатор при получении ангидритового цемента

В качестве исходного сырья был взят гипс артемовского месторождения. Гипс обжигался в электрической силитовой печи при температурах 650°, 700° в течение 2-х часов. Полученный нерастворимый ангидрит подвергался измельчению в лабораторной шаровой мельнице.

Тонкости помола:

Остаток на сите 900 отв/см² 1,2%

„ „ „ 4900 „ „ 10%

Отход также подвергался предварительному помолу:

Остаток на сите 900 отв/см² 3%

„ „ „ 4900 „ „ 27,5%

Тонкий порошок ангидрита тщательно смешивался с „отходом“, количество которого бралось 3, 5, 8 и 10% от веса CaSO₄.

Полученный ангидритовый цемент подвергался испытанию по методу Кюля. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1

Состав смеси в %/о/о		Колич. воды д/затвор. в %/о/о		Время схватывания		Временное сопротивление сжатию кг/см ² 1:3						Равномерность изменения объема при нагревании 120°С
						В о д а			В о з д у х			
Ангидрит	Отход	1:0	1:3	Начало	Конец	4 д.	7 д.	28 д.	4 д.	7 д.	28 д.	
97	3	37,5	14,0	6—05	7—00	0	0	0	143,3	138,3	221,6	Выдержал
95	5	39,5	15,0	3—25	6—35	0	0	0	253,3	255	325	.
92	8	39,5	14,0	0,48	4—03	98,3	78,3	33	241,6	171,6	264	.
90	10	39,5	14,0	2,55	4—20	111,6	128,6	20	255	211,6	275	.

Из полученных нами результатов испытания видно, что наилучшие результаты получились при введении „отхода“ в количестве 5%. На основании этих данных дальнейшие уже испытания проводились по стандарту. Отход при этих испытаниях подвергался предварительному просушиванию при температуре 120°—150°С, после чего подвергался измельчению в лабораторной шаровой мельнице.

Тонкость помола:

Остаток на сите 900 отв/см² 3%

„ „ „ 4900 „ „ 12 „

Тонкоизмельченный отход тщательно смешивался с нерастворимым ангидритом по вышеуказанному и полученный цемент подвергался испытанию.

Результаты испытаний ангидритового цемента показаны в таблице 2.

Полученные данные исследования показывают на возможность использования „отходов“ для производства ангидритового цемента.

2. Отходы, как добавка к ангидрито-доломитовому цементу

Ангидрито-доломитовый цемент был изготовлен в полужавовском масштабе на артемовском гипсовом заводе из местного сырья. К полученному цементу добавлялся отход в количестве 3, 5, 8 и 10% от веса цемента. Испытание цемента производилось сначала также по методу *Кюля*. Результаты исследований приведены в таблице 3.

Из полученных данных видно, что при добавке отхода к ангидритодоломитовому цементу наблюдается значительное увеличение механической прочности; наилучшие результаты получаются при введении 10% отхода.

3. Отход, как самостоятельное вяжущее вещество

Исследования „отхода“ показали, что если его подвергнуть тонкому измельчению и затворить водой, то он способен схватываться и затвердевать в прочную массу. Тонкость помола отхода при этом была следующая: остаток на сите 900 отв/см² — 3%, а на сите 4900 — 27,5%. Результаты испытаний шестого отхода и в смеси с нормальным песком (1:3) по методу *Кюля* показаны в таблице 4.

Таблица 2

Состав смеси в 0,1% ⁰	Колч. воды д/затвор. в 0,1% ⁰	Время схватывания		Временное сопротивление						Равномерность изменения объема			При кипячен. 2 часа в воде	выдер-жал					
		Начало	Конец	растяжению кг/см ² 1:3			сжатию кг/см ² 1:3			При нагреван. 120°С	В воде 28 дн.	выдер-жал							
				4 дн.	7 дн.	28 дн.	4 дн.	7 дн.	28 дн.						4 дн.	7 дн.	28 дн.		
95	5 35,0	8,7	3—05	6—05	12,6	12,8	12,5	12,4	34,6	41,8	41,1	42,2	112	141	175	140	168	221	выдер-жал

Таблица 3

Состав смеси в % %		Количество воды затворения в %		Время схватывания		Временное сопротивление 1 : 3				Равномерность изменения объема при нагревании при 120°C
Ангидрит-доломит. цем.	Отходы	1 : 0	1 : 3	Начало	Конец	4 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	
		100	0							38,1
97	3	41,0	14,0	2--00	2--30	98,3	233,3	230	230	"
95	5	40,0	14,0	1--18	—	156,6	153,3	230	220	"
92	8	42,5	14,0	1--10	1--40	182	180	180	280	"
90	10	41,0	14,0	1--30	1--50	113,3	170	276	303	"

Таблица 4

Количество воды затворения в %		Время схватывания		Временное сопротивление сжатию в кг/см ² 1 : 3				Примечание
1 : 0	1 : 3	Начало	Конец	4 дн.	7 дн.	28 дн.	60 дн.	
32,5	14,0	1--24	3--14	50	110	173,3	227	Хранение на воздухе

Выводы:

На основании произведенных нами исследований можно сделать следующие выводы:

1. Отход, полученный от производства глинозема из каолина по способу, разработанному проф. М. К. Шматько, является, возможно, использовать как самостоятельное вяжущее вещество, как активная добавка при получении ангидритового и ангидрито-доломитового цемента.

2. Прежними нашими исследованиями (Строит. Матер. № 4, 1931 г., стр. 23) была доказана возможность использовать отходы как добавку к портланд-цементу и как компонент стекольной шихты.

3. Данные исследования необходимо направить в сторону возможного использования отхода, как добавку при получении безобжигового ангидритового цемента из природного ангидрита.

4. На основании полученных лабораторных исследований необходимо поставить опыт полужаводского производства вяжущих веществ из отхода на помольных цементных установках в г. Харькове. Полученный цемент следует испытать в опытном строительстве.

Получено редакцией
3, VII 1932 г.

НОВЫЙ НИТРОКРАСИТЕЛЬ ИЗ НАФТИОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА.

В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская

К числу кислотных красителей, обладающих хорошей прочностью к свету и щелочам, могут быть отнесены и отдельные представители класса нитрокрасителей, получаемые конденсацией некоторых ароматических аминов с хлорнитропроизводными бензола.

В западноевропейской красильной технике эти нитропродукты приобрели определенное значение еще в предвоенные годы. Ценятся они главным образом в крашении кож и отдельных сортов шерстяных тканей.

Выработка их, поскольку они имеют лишь специальное применение, не могла конечно приобрести массового характера. Между тем выработка этих красителей получила довольно широкое развитие. Это несомненно объясняется и тем обстоятельством, что применяемые при изготовлении их промежуточные продукты либо сами являются исходными веществами при выработке других, имеющих более широкое применение красителей, либо же без затруднений могут быть получены из тех или иных продуктов массового производства анилинокрасочных фабрик.

Само же получение этих красителей сводится собственно к процессу конденсации отдельных ароматических аминов и диаминов с некоторыми хлорнитропроизводными и в первую очередь с хлординитробензолом, причем конденсация осуществляется часто и не в один прием.

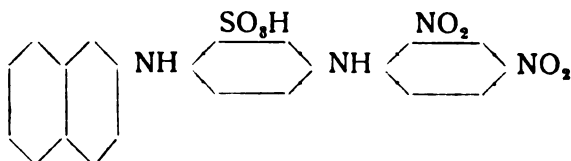
Красители эти вызвали к себе интерес и у нас.

Однако в наших условиях изготовление их не всегда могло бы быть организовано на базе уже вырабатываемых для удовлетворения других анилино-красочных производств промежуточных продуктов. Поэтому целесообразность создания производства этих красителей у нас в значительной мере определяется и возможностью использовать для выработки их такие исходные вещества, получение коих явилось бы несложным и рентабельным при сравнительно небольших размерах производства.

В этом журнале одному из нас¹ уже приходилось упоминать о главнейших представителях этой довольно многочисленной группы нитрокрасителей.

¹ В. Г. Гулинов.

При сравнительно несложном строении прочными к щелочам являются нитропродукты типа красителя из парааминофенилбетанафтиламинортосульфокислоты и динитрохлорбензола¹.



Этот краситель наиболее удобно может быть получен следующим образом.

Нитрофенилнафтиламинсульфокислота готовится конденсацией бетанафтиламина с паранитрохлорбензолортосульфокислотой в спиртовой или водно-спиртовой среде в присутствии соды или уксусно-кислого натрия.

Выделившийся продукт конденсации отфильтровывается. Отработанный спирт один или два раза может быть возвращен непосредственно в производство, после чего должен идти на перегонку.

Восстановление продукта конденсации чаще ведут по так называемому нейтральному способу, по которому слабо подкисленный минеральной кислотой водный раствор натриевой соли нитросульфокислоты восстанавливают железом и уксусной кислотой.

Полученная аминокислота по выделении из маточной жидкости поступает на конденсацию с динитрохлорбензолом.

Последняя по вышеуказанному патенту ведется в водном суспензе в присутствии соды. Здесь однако гораздо удобнее применять уксуснокислый натрий.

Таким образом исходными материалами для получения этого красителя являются бетанафтиламин, паранитрохлорбензолортосульфокислота и динитрохлорбензол.

Сам процесс получения нитрокрасителя в общем не представляет затруднений. Некоторым неудобством все же является необходимость пользоваться для первой конденсации спиртом и последующая его регенерация.

Однако организация у нас производства подобных красителей в настоящий момент вряд ли могла быть признана своевременной.

Необходимые для производства таких красителей бетанафтиламин, или его производные и хлорнитробензолсульфокислота в данное время у нас в крупном масштабе не вырабатываются.

Хотя организация выработки паранитрохлорбензолортосульфокислоты из паранитрохлорбензола и не могла бы вызвать каких либо затруднений, однако исходный паранитрохлорбензол является у нас в настоящий момент дефицитным продуктом, полностью перерабатываемым на паранитроанилин и парааминофенол.

¹ Герм. пат. 268794 (M. L. B).

Что же касается бетанафтиламина, а тем более его производных, то выработка их у нас вряд ли будет развернута в ближайшее время.

Таким образом представилось интересным приготовить подобный нитрокракитель, исходя лишь из нафтионовой кислоты и динитрохлорбензола, конденсацией первой с динитрохлорбензолом, восстановлением полученного продукта конденсации и вторичной конденсацией его опять с динитрохлорбензолом.

Оба исходные материалы для этого красителя являются промежуточными продуктами.

Конденсация нафтионовой кислоты с динитрохлорбензолом не представляет затруднений и легко может быть проведена в водном суспензе, что имеет определенное преимущество перед конденсацией бетанафтиламина с хлорнитробензолсульфокислотой, требующей применения спирта и связанной с последующей его регенерацией.

Подобные нитропродукты из сульфокислот ароматических аминов и одной молекулы хлорнитропроизводных бензола и нафтиламина в качестве кислотных красителей были предложены еще в 1882 г. Э. Нельтингом и Э. Салис—Майенфельдом¹, однако не нашли широкого применения в виду недостаточной прочности их к щелочам.

Конденсация нафтионовой кислоты с динитрохлорбензолом ведется следующим образом.

24,5 г нафтионата растворяются при нагревании в 200 см³ воды, к раствору добавляется 14,0 г уксуснокислого натрия кристаллического и 20,0 г динитрохлорбензола.

Смесь кипятится на сетке с обратным холодильником до исчезновения динитрохлорбензола, после чего охлаждается.

Выделившийся продукт конденсации отфильтровывается на нучфильтре, слегка промывается водой и сушится.

Восстановление полученной динитроокислоты ведется по нейтральному способу железом и уксусной кислотой.

80,0 г железных опилок нагревают в 200 см³ воды, куда добавляют также 5 см³ 40% уксусной кислоты. Смесь доводят до энергичного кипения, после чего к ней сначала по каплям, а затем тонкой струйкой добавляют горячей насыщенный раствор 41,0 г натриевой соли динитроокислоты, подкисленный серной кислотой до реакции на конго. Воды удобно брать не менее 750—800 см³.

Во все время восстановления реакционная смесь должна непрерывно и энергично кипеть.

Влив весь раствор нитроокислоты, жидкость кипятят еще четверть часа, после чего добавкой соды раствор освобождают от железных солей и отделяют от железного шламма на нучфильтре.

¹ Герм. пат. 22268.

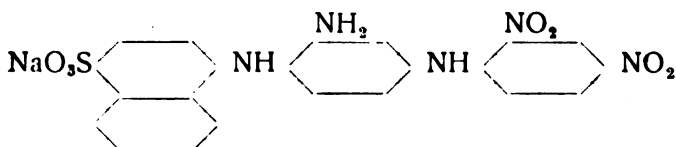
Полученный диаминопродукт выделяют из раствора поваренной солью, приблизительно 15% по объему, слабо подкисляя маточную жидкость.

Диаминокислоту отфильтровывают, промывают и сушат.

Конденсация диаминопродукта с динитрохлорбензолом протекает легко. 33,0 г диаминопродукта растворяют в необходимом количестве соды и воды, к раствору добавляют 14,0 г уксуснокислого натрия кристаллического и 20,0 г динитрохлорбензола. Смесь нагревают до кипения с обратным холодильником на сетке.

По окончании реакции, выделившийся из охлажденной жидкости динитропродукт отфильтровывают, промывают и сушат.

Краситель имеет строение:



и представляет почти черный порошок, трудно растворимый в холодной воде, легче в горячей.

Краситель красит шерсть в кислой ванне 5% в приятный коричневофиолетовый цвет.

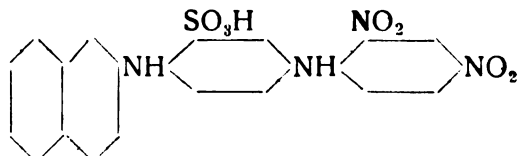
Прочность окрасок к свету и мытью хорошая.

Надійшло до редакції
25/VII 1932 р.

НИТРОКРАСИТЕЛИ ИЗ СУЛЬФОКИСЛОТ ДИАМИНОФЕНИЛБЕТАНАФТИЛАМИНА

В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская

Среди нитрокрасителей, типа аминного желтого, выпущенных фабрикой бывш. *Майстера, Люциуса и Брюнинга* в Гехсте¹ и обладающих хорошей прочностью к свету и щелочам, особо могут быть отмечены нитропродукты из парааминофенилбетаптафтиламинортосульфокислоты и динитрохлорбензола, например:



и другие.

Этот нитрокраситель наиболее удобно может быть получен следующим образом.

¹ Герм. пат. 263655, 265197, 268794 и 269438.

Бетанафтиламин и паранитрохлорбензолортосульфокислота конденсируются в спиртовой или водноспиртовой среде в присутствии соды или уксуснокислого натрия.

Полученная нитрофенилнафтиламинсульфокислота восстанавливается по так называемому нейтральному способу железом и уксусной кислотой в аминифенилнафтиламинсульфокислоту, а последняя уже в водном суспензе конденсируется с динитрохлорбензолом в присутствии уксуснокислого натрия.

Этот способ работы не представляет в общем каких либо затруднений и лишь несколько осложняется необходимостью вести конденсацию бетанафтиламина с хлорнитробензолсульфокислотой в спиртовой среде.

Хотя отработанный спирт и может быть один или два раза возвращен непосредственно в производство, однако дальнейшее его применение делается невозможным, и он должен быть подвергнут перегонке.

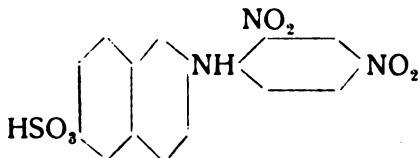
Подобные нитрокрасители, имея лишь специальное применение, не могут, конечно, вырабатываться в массовых количествах. При небольших же размерах производства, регенерация спирта представляется уже неудобной.

Между тем, применяя для получения первого продукта конденсации вместо бетанафтиламина сульфокислоты последнего легко избежать необходимости пользоваться спиртом.

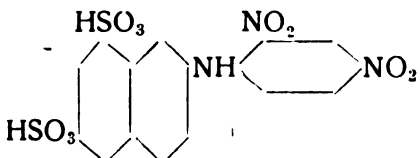
При этом, конечно, отпадает и необходимость применения хлорнитробензолсульфокислоты и последняя может быть заменена динитрохлорбензолом, необходимым далее и для второй конденсации.

Все это представлялось тем более заманчивым, что продукты конденсации бетанафтиламинсульфокислот с динитрохлорбензолом сами являются красителями, обладающими приемлемыми прочностями к свету и щелочам и ранее уже описанными¹.

Для получения новых красителей были взяты сульфокислоты динитрофенилбетанафтиламина - моносульфокислота (из кислоты *Бреннера* и динитрохлорбензола)



и дисульфокислота (из amino-G-кислоты и динитрохлорбензола)



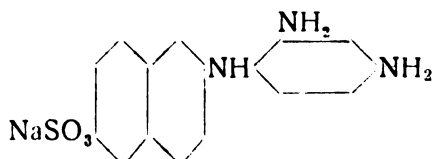
¹ В. Г. Гулинов, Укр. хим. журнал.

Восстановление исходных динитроксилов велось по известному нейтральному способу: $\frac{1}{10}$ г мол. натриевой соли динитроксила (41,0 г для моносульфооксила и 51,3 г для дисульфоксила) растворялась в необходимом количестве горячей воды и подкислялась серной кислотой до реакции на конго-бумагу.

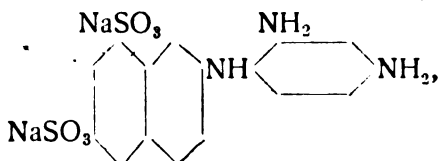
Горячий раствор по каплям добавлялся при перемешивании к кипящей смеси 80,0 г железных опилок, 5 см^3 40% уксусной кислоты и 250 см^3 воды. После введения всей динитроксила реакционная смесь кипятилась еще около получаса, затем обрабатывалась содой для осаждения солей железа, отфильтровывалась от железного шлама, подкислялась соляной кислотой до реакции на конго, обрабатывалась поваренной солью и охлаждалась.

Выделившийся осадок диаминооксила отфильтровывался, промывался и затем сушился.

Полученные диаминопродукты:



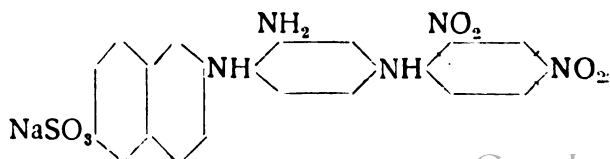
и

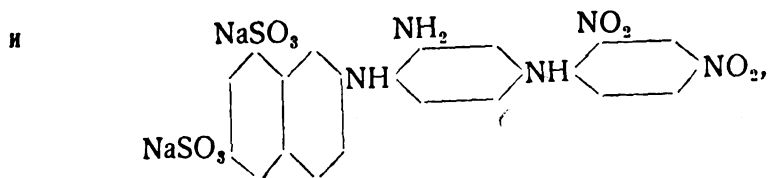


конденсировались с динитрохлорбензолом в водном суспензе в присутствии уксуснокислого натрия, для чего смесь аминпродукта, динитрохлорбензола и необходимого количества уксуснокислой соли и воды кипятилась с обратным холодильником на сетке до исчезновения динитрохлорбензола, после чего реакционная жидкость охлаждалась.

Выделившийся продукт конденсации отфильтровывался, промывался водой и сушился.

Получены были, такие нитропродукты:





Оба трудно растворимы в холодной воде. Свободные сульфокислоты почти нерастворимы в холодной воде и довольно трудно в горячей. Растворимость дисульфокислоты несколько больше.

Оба продукта красят шерсть в кислой ванне 5% с хорошей прочностью к свету и щелочам.

Первый продукт дает очень живую коричневую окраску, второй — темнокоричневую.

Красильные бани извлекаются хорошо.

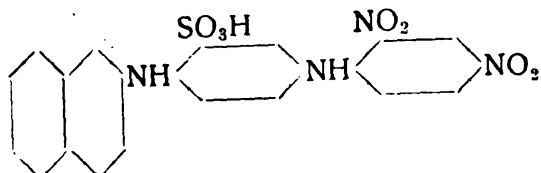
Надйшло до редакції
25-VII 1932 р.

НИТРОКРАСИТЕЛЬ ИЗ ДИАМИНОФЕНИЛОКСИНАФТИЛАМИНСУЛЬФОКИСЛОТЫ И ДИНИТРОХЛОРБЕНЗОЛА

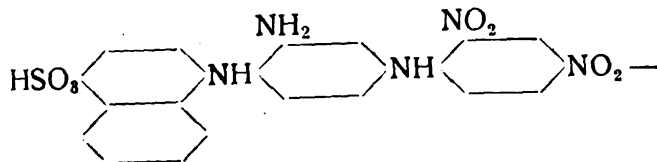
В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская

Среди нитрокрасителей, обладающих хорошей прочностью к свету и щелочам, особо могут быть отмечены нитропродукты из сульфокислот аминаофенилбетанафтиламина и диаминофенилвафтиламинов и динитрохлорбензола.

Первые из них — красители типа



выпущены фабрикой бывш. *Мейстера, Люциуса и Брюннинга в Гехсте*¹, вторые — нитрокрасители из сульфокислот диаминофенилальфа — и бетанафтиламинов и динитрохлорбензола, например,



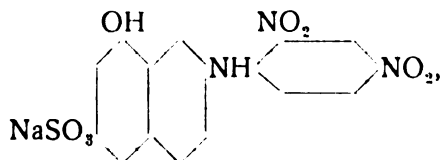
были описаны в этом журнале².

¹ Герм. пат. 268/94.

² В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская.

Не менее интересным представлялось получение подобных нитрокрасителей и из диаминофенилоксинафтиламинсульфокислот и динитрохлорбензола.

С последней целью в качестве исходного вещества был избран нитропродукт из 2-амино-8-нафтол-5-сульфокислоты и динитрохлорбензола.



также описанный уже в этом журнале¹ и сам являющийся нитрокрасителем.

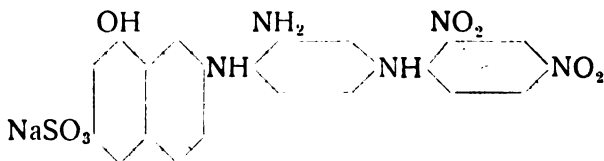
Восстановление его в диаминокислоту велось по известному нейтральному способу железом и уксусной кислотой.

Полученная диаминокислота выделялась из маточной жидкости насыщением последней, по осаждению солей железа и отделении от железного шлама, поваренной солью. Осадок промывался на фильтре сначала раствором соли, потом водой и сушился.

Диаминопродукт в виде натриевой соли, как обычно конденсировался с динитрохлорбензолом в водном суспензе в присутствии уксусно-кислого натрия.

По охлаждении реакционной жидкости выделившийся продукт конденсации отфильтровывался, промывался водой и сушился.

Полученный краситель имел строение:



Краситель красит шерсть в кислой ванне 4% в приятный коричневый цвет с несколько фиолетовым оттенком.

Прочность окраски к свету и мытью хороша, причем последняя превышает таковые для вышеупомянутых красителей.

Надійшло до редакції
4-VIII—1932 р.

¹ В. Г. Гулинов.

ПРО ДОБУВАННЯ 1-НІТРОСО-2-НАФТОЛЬ-3-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

В. І. Гулінов

2-нафтоль-3-карбонова кислота сама собою майже не важить у техніці. Вона тривкіша, ніж ізомер її 2, 1, а що в ній вільне найцінніше для азосполуки місце, то цю кислоту стали вживати на добування різних ариламідів, дуже цінних, як азоскладники в холодному фарбуванні — вони дають ясні й тривкі проти миття забарвлення з цілою низкою діазокомпонентів.

Через тривкість 2-нафтоль-3-карбонової кислоти стає технічно інтересна спроба добути амінопохідне її, що його можна б використати за діазоскладник у виробництві зацваних азобарвників.

1-аміно-2-нафтоль-3-карбонову кислоту можна виготовити або ґрунтуючись на відповідній нітросполучі, або через відновне розщеплення бензолясонафтолькарбонової кислоти.

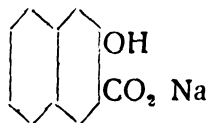
В літературі опису якогонебудь способу добувати амінонафтолькарбонову кислоту із нафтолькарбонової нема. Тільки в німецькому патенті 77998¹ є вказівки на можливість виготовляти амінокислоти обома згаданими методами.

Із цих способів технічно найпростіший має бути, безперечно, перший.

Далі описуємо спроби добувати нітросонафтолькарбонову кислоту — вихідну речовину на виготовлення аміноокси-нафтолятової кислоти.

На роботу вжито бетанафтолькарбонову кислоту з температурою топлення 212—213° — продукт, виготовлений у лябораторії в невеликому автокляві.

Звичайний спосіб нітросувати натрій-нітрітом та сульфатовою кислотою з охолодженням, як виявилось, тут непридатний. Бетаокси-нафтолятова кислота практично не розчинна в холодній воді. Через те на нітросування можна взяти тільки натрійну сіль її, найзручніше — мононатрійну.



Проте, ця сіль легко розкладається від сульфатової кислоти з виділенням вільної нафтолькарбонової кислоти, що випадає з розчину.

Отже, поряд з реакцією розкладу нітриту від сульфатової кислоти, коли вживають звичайного способу нітросувати, діється й реакція виділення нерозчинної бетанафтолькарбонової

1. v. Heyden (1893); Frdl., 4, 612.

кислоти. Ця кислота майже зовсім не піддається нітрузувальному діянню нітрової кислоти, а через те добутки нітросонафтолькарбонової кислоти навіть із найпильнішою роботою не виносять 40—45% теоретичних.

Це подало думку випробувати на добування нітросонафтолькарбонової кислоти способу нітрузувати натрій-нітрітом та ацетатною кислотою, що його запропоновано раніше на добування нітросаліцилятової кислоти,¹ — вона теж не піддається нітрузуванню нітрітом та сульфатною кислотою через малу розчинність у холодній воді. Добутки нітросаліцилятової кислоти, продукованої *цим способом, не більші за 76-80% теоретичних*². 18,18 г бетанафтолькарбонової кислоти розчиняють у 300 см³ води та 8,4 г натрій-гідрокарбонату. До розчину додають 7,5 г технічного натрій-нітриту і, коли він розчиниться, скляночку з рідиною ставлять у кригу. Потім до розчину додають близько 100 г товченої криги.

До суміші ступнево, найкраще краплями, та з перемішуванням додають 10% ацетатною кислоти до кислій реакції.

Колір розчину, спочатку брудножовтий, перетворюється на інтенсивний золотявожовтий. Утворена нітросполука лишається в розчині, і в низці випадків її можна переробити далі безпосередньо, попереду не виділюючи.

Добуток нітросполуки, що її виділяють із розчину, обережно закисляючи його розведеною сульфатною кислотою, дорівнює 90—92% теоретичного.

Надійшло до редакції
23-VIII 1932 р.

СПОСІБ ГОТУВАТИ ОЛИВКОВИЙ ТА ЗЕЛЕНИЙ СІРЧИСТИЙ БАРВНИК НА ЗРАЗОК ІТАЛІЙСЬКОЇ ЗЕЛЕНІ ІЗ МІДЬ- ТА АЛЮМІНІЙ-НІТРОЗОФЕНОЛЯТИВ

В. Г. Гулінов

Хоч італійська зелень мала відомий початковий успіх та достатні властивості тривкості проти світла, миття та лугів — проте, вона тепер майже не важить у техніці.

До цього спричинилася насамперед трудність виготовляти запропонованими на це способами цей барвник так, щоб він давав доволі чисті зелені або синявозелені забарвлення.

Багаторазові спроби використати її на виготовлення мішаних забарвлень хакі тепер теж облишені³.

¹ Нім. пат. 48491 (By), 1888; Frdl; 2, 221.

² В. Г. Гулінов. „Журнал хім. пром“ 4, 909 (1927).

³ Приміром, барвник цей зовсім не відзначений у роботах комісії хакі при Всехемпромі.

Н. А. Сыхра, Анилокрасочн. Пром. № 5, № 6, 23 (1922).

Тимчасом, якби була рецептура, що забезпечила б певне готування барвнику чистого зеленого або синявозеленого кольору з цілком достатніми властивостям тривкості італійської зелені, то, безперечно, можливості її використовувати дуже поширилися б і стала б доцільна організація промислового виробництва її.

Через простість самого способу фабрикувати барвник і порівняну легкість виготовляти потрібний на виробництво його паранітрофеноль ця справа стає надто інтересна для нашої анілінофарбової промисловости, що в ній нема ще, як відомо, виробництв низки барвників, зокрема деяких зелених на бавовну.

Способи готувати зелені сірчисті барвники із паранітрофенолю з домішкою мідних солей або металевої міді описано переважно в патентовій літературі.

Приміром, у німецькому патенті 101577 наведено спосіб виготовляти італійську зелень із паранітрофенолю через сірколужне стоплення з домішкою мідних солей ¹

У німецькому патенті 148024 відзначено трудність виготовляти цим способом барвник чистого кольору.

Виготовляти зелений барвник із паранітрофенолю за останнім патентом треба в мішанині з металевою міддю або мідними стопами ².

За вихідний матеріал на виготовлення барвників в обох патентах, крім паранітрофенолю, зазначено й параамінофеноль.

¹ Lepetit (1896) Frdl., 5, 455.

У розчині 19 кг ідкого натрію в 17 л води кладуть 17,5 кг сірки і кип'яють мішанину, поки сірка розчиниться. У добуту гарячу рідину повільно додають, перемішуючи, 12,5 кг паранітрофенолю та 4,5 кг мідного купервасу, розчинених попередю 30 л води. Масу, розмیشуючи, нагрівають протягом певного часу, поки вийде мішанина з тістуватою консистенцією; тут має з'явитися досить сильний амоніаковий запах. Потім температуру мішанини повільно збільшують до 210°.

Кінець реакції на утворення барвнику персвіряють, розчиняючи проби барвнику в воді і беручи до уваги інтенсивність забарвлення добуваних розчинів. Стоп дрібнят і безпосередньо використовують на фарбування.

На бавовні барвник дає за описом патенту трав'янозелені забарвлення.

² Ges. f. chem. Ind. in Basel, (1900) Frdl., 7, 524.

У нагріту до 110° мішанину 50 кг кристалічного натрій-сульфіту та 20 кг сірки невеликими пайками додають 8 кг паранітрофенолю, а після цього мішанину розводять 100 л гарячої води. В добуту рідину, перемішуючи, додають 1 кг мідного спижу в порошку і випарюють мішанину, поки загусне. Потім її видержують в 170° протягом 3 годин. Маса стає зовсім суха.

На фарбування стоп дрібнять.

Добути через цей барвник на бавовні синявозелені забарвлення тривкі проти світла.

Беручи за тих самих обставин, ті самі пайки вихідних речовин, але збільшену пайку спижу — до 3 кг, добувають барвник, що дає на бавовні оливково-зелені забарвлення, тривкі проти світла та миття.

Якщо збільшити пайку спижу до 10 кг, то виходить барвник, що дає на бавовні тривкі оливковожовті рудяві забарвлення.

В описаних далі спробах виготовляти сірчисті барвники на зразок італійської зелені за вихідну речовину вибрано паранітрозифеноль, властиво мідь- та алюміній-нітрозифеноляти.

Вибір цей зроблено з таких міркувань.

Справа добувати паранітрозифеноль, коли конче потрібно ґрунтуватися на фенолі, ускладнюється тим, що від нітрації фенолю утворюється, крім паранітрозифенолю, ще й ортоізомер, отже, утворені ізомери доводиться розділяти. Крім того, і самий ортонітрозифеноль не завжди можна раціонально використати.

Тимчасом нітрузувати феноль, з додатком мідних солей, способом *Г. Келера* або виготовляти алюміній-нітрозифенолят авторовим способом безперечно далеко вигідніше, ніж нітрузувати феноль звичайним способом: у першому випадку добуток близькі до теоретичних, а в другому вони не більші за 75—80% теоретичних.

За дешевший вихідний матеріал, ніж тількищо згадані мідь- та алюміній-нітрозифеноляти, міг би бути тільки паранітрозифеноль, виготовлений із паранітрохлорбензолу.

Проте, розміри виробництва паранітрозифенолю із паранітрохлорбензолу набагато визначає потреба в ортонітрохлорбензолі, що його виготовляють разом із параізомером, нітруючи хлорбензол на мононітропродукт.

На виробітку ортонітрохлорбензолу своєю чергою позначається потреба в таких фабрикатах, як ортоанізидин, гваяколеві препарати та деякі інші.

Разом з тим добуваний паранітрохлорбензол найвигідніше переробляти на паранітроанілін, що його промисловий спожиток далеко більший за можливі розміри виробітку його з паранітрохлорбензолу. Отже, виготовляти паранітрозифеноль із паранітрохлорбензолу може бути раціонально тільки в рідких випадках.

Разом з цим виявляється, що мідь-нітрозифенолят, добуваний через нітрузування фенолю з участю мідних солей, є надто придатна вихідна речовина, як про це скажемо далі, на виготовлення зеленого сірчистого барвнику. Отже, вжиток мідь-нітрозифеноляту в цьому виробництві дає вже певні вигоди і відсуває на другий план виготовлення італійської зелені з паранітрозифенолю.

Експериментальна частина

Спроби виготовляти зелені сірчисті барвники із паранітрозифенолю, впоряджені за правилами обох згаданих попереду патентів, не дали цілком достатніх результатів.

Навіть із найретельнішою роботою за першим патентом добували барвники, що дуже різняться в окремих спробах забарвленнями. Барвник виходить зчастиа оливокоричневий або

оливковий. Тільки дриблизно третина спроб (4 із 13) дала барвник достатнього зеленого, іноді синявозеленого кольору.

Добутий стоп, хоч його весь час енергійно перемішували, і роботу провадили на олійному ogrівнику, щоб уникнути місцевих перегрівів, все ж таки здебільшого і на вигляд, і відтінками зроблених фарбувань залишав вражіння різнорідного.

Це дало підставу припустити, що за найважливішу справу в роботі треба було вважати цілком рівномірний розподіл в реакційній масі нітрофенолю та мідної соли, в даному разі мідного купервасу.

Справді, це міркування потверджено, коли добували сірчистий барвник способом, описаним у другому із згаданих попередю патентів.

Неможливість цілком рівномірно розподілити в стопі спиживий порошок спричинилася до того, що у всіх сімох спробах виготовляти барвник цією методою добуто цілком різнорідний продукт, і ні разу не пощастило добути барвник достатнього зеленого кольору.

Це подало думку змінити правила виготовляти барвник із мідною сіллю, а саме: на роботу брали не розчин або суспензію нітрофенолю та мідного купервасу, а гомогенну суміш мідної соли нітрофенолю із вільним нітрофенолем,

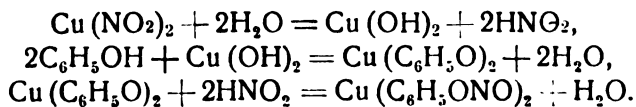
Для цього зазначену в рецепті пайку мідного купервасу (4,5 г) обробляли обчисленою пайкою розчину їдкого натрію. Виділений осад мідьII-гідроксиду відфільтровували і промивали водою, а потім обробляли густою водяною пастою нітрофенолю. Мішанину ретельно розтирали в ступці і в такому стані долучали до розчину полісульфіду.

В чотирьох спробах виготовляти італійську зелень таким способом добуто барвник приемного синявозеленого кольору, з дуже малими відмінами в відтінках.

Це дало підставу вважати за доцільне вжити на виготовлення сірчистого барвнику безпосередньо мідь-нітрозфеноляту, що його легко добувають способом, описаним у німецькому патенті 25462.¹

Виготовлення мідь-нітрозфеноляту

Коли нітрозфенолі виготовляють, користаючи з нітритів важких металів, то нітрузування діється коштом нітрітової кислоти, що утворюється від гідролізи нітриту важкого металю і відбувається за схемою (напр. мідьII-нітрит):



¹ H. Koehler (1883); Frdl., I, 3,35

Замість використовувати безпосередньо нітрит важкого металю, можна вжити мішанину якоїнебудь мінеральної соли цього металю та натрій-нітриту — від взаємодіяння їх утворюється нітрит важкого металю.

В наведеному в патенті прикладі на виготовлення нітрізофенолю радять до розчину 20 кг мідного купервасу в 120 л води додати 10 кг фенолю та 7 кг натрій-нітриту в формі концентрованого розчину. Мішанину нагрівають, перемішуючи, не дужче за 40°, поки зникне феноль, а також поки проба реакційної рідини перестане від закислення виділяти нітрітову кислоту.

Цим способом виходить майже теоретичний добуток нітросомідної соли, а, проте, він не міг легко поширитися в техніці, бо виділення вільного нітрософенолю, приміром, під час розкладу мідь-нітрософеноляту від сульфатової кислоти становило б чималі труднощі: нітрососіль можна розкласти, щоб уникнути осмолення, тільки на холоді; нітрософеноль все ж виходить корицевожорний і з великими пайками міді; самий розклад через важку розчинність виділюваного нітрософенолю, що відразу вкриває нерозкладену нітрососіль і утрудняє діяння на неї сульфатової кислоти, відбувається надзвичайно повільно. Добутки нітрософенолю в цьому разі рідко доходять 70% теоретичних.

Найзручніша, як виявилось, на виготовлення мідь-нітрософеноляту, така рецептура:

94 г фенолю та 135 г мідного купервасу розчиняють у 1,5 л води. У добуту рідину приливають перемішуючи розчин 75 г технічного натрій-нітриту у 150 см³ води. Після півгодинного перемішування в хатній температурі мішанину лишають у спокої до другого дня; потім мідь-нітрософеноляту відфільтровують, промивають на фільтрі водою і в формі пасти використовують безпосередньо на добування сірчистого барвнику.

Виготовляння оливкового сірчистого барвнику

Вшиваючи за вихідну речовину на добування сірчистого барвнику мідь-нітрософеноляту, виготувати зелений або синяво-зелений барвник не дається. Ціла низка випробуваних рецептів давала барвники від оливковожовтих, рудявих до корицево-оливкових.

До цього, безперечно, спричинюється те, що з нітрософенолятом до реакційної маси додають утрое більшу пайку міді, ніж та, що її долучають до стопу в формі мідного купервасу за рецептом першого із згаданих попереду патентів.

Добуті результати збігаються із даними другого патенту, де описано способи виготовляти барвник оливковозелений та оливковожовтий рудявий, — цього досягають, збільшивши пайку спижевого порошку в стопі проти рецепту на виготовлення синявозеленого барвнику.

Барвник найчистішого оливкового коліру із мідь-нітрософеноляту виготовляють додержуючи такого способу роботи:

У розчин 210 г ідконого натрію в 350 см³ води кладуть 195 г сірки і кип'ятять міщанину, поки сірка розчиниться. До добутої гарячої рідини, ретельно перемішуючи, додають невеликими пайками (не більшими за 1—1,5 г) 205 г мідь-нітрософеноляту в формі пасти. А пасту виготовляють безпосередньо після промивання тількищо добутої нітрососоли водою, коли її відфільтровано від материці.

Безупинно перемішуючи, масу нагрівають, поки почне гускнути. Далі нагрівають на олійному огрівнику. Температуру міщанини доводять до 180° і зцією температурою масу видержують, поки зовсім затвердне.

За увесь час нагрівання на олійному огрівнику чути досить сильний амоніяковий запах.

Добуваний стоп цілком однорідний, і, подрібнивши, його можна безпосередньо використовувати на фарбування.

На бавовні барвник дає приємні оливкові забарвлення трохи з корицевим відтінком, тривкі проти світла, миття та лугів.

Щоб добути зелений сірчистий барвник, ми визнали за доцільне замінити зазначений попереду рецепт на такий спосіб, щоб можна було зменшити пайку міді, додавану до стопу з мідь-нітрософенолятом,—зменшити до пайки її, зазначеної в рецепті першого із згаданих попереду патентів.

Для цього найзручніше, як виявилось, вживати міщанини мідь- та алюміній-нітрософенолятів, взятих певними пайками, бо через спеціальні спроби доведено, що домішка в стопі алюмінійних солей зовсім не виявляє в даному випадку якогонебудь не вигідного чину на реакцію виготовляння барвнику бажаного кольору.

Виготовляння алюміній-нітрософеноляту

Алюміній-нітрософенолят на зазначені спроби готують так¹.

У розчин 94 г фенолю та 130 г кристалічного алюміній-сульфату у 2,5 л води додають перемішуючи розчину 75 г технічного натрій-нітриту у 150 см³ води.

Що алюміній-нітрит у хатній температурі досить легко розкладається, то нітрит зручніше додавати через крапельну ліжку під рівень рідини. Із зазначеними пайками води і коли нітрит приливати повільно, втрати нітритової кислоти не повершають 5-7%. Проте, якщо температура підчас розчиняння фенолю та алюміній-сульфату більша за 20°, то води слід брати в 1,2-1,5 рази більше.

¹ В. Г. Гудінов, „Журн. хим. пром.“, 6, 214.
Пат. СРСР, 10926, (1929).

Додавши нітриту, мішанину перемішують близько пів години, потім залишають у спокої до наступного дня. Протягом 2—3 годин її забарвлення стає жовтявокоричеве, і починає випадати дрібний коричневий осад алюміній-нітрософеноляту. Через 18—20 годин осад відфільтровують, промивають на фільтрі водою і безпосередньо в формі паст використовують на дальше перероблення.

Добуток сухої соли дорівнює 133—138 г.

У нітросолі завжди є якась пайка алюміній-гідроксиду, що його утворюється в реакційній рідині надвишок проти пайки, потрібної на нейтралізацію добуваного нітрософенолю.

Виготовляння зеленого сірчистого барвнику

Щоб виготувати зелений барвник, найзручніший, як виявилось, такий рецепт.

У розчин 210 г їдкого натрію у 350 см³ води кладуть 195 г сірки і кип'яють мішанину, поки сірка розчиниться. До виготовленої гарячої рідини, енергійно перемішуючи, додають невеликими пайками пасту мідь- та алюміній-нітрософенолятів. Цю пасту виготовляють через ретельне змішування 85 г мідь-нітрософеноляту та 105 г алюміній-нітрософеноляту, що їх беруть щойно виготовлені безпосередньо в формі паст, добутих після промивання осаду їх на фільтрі водою.

Безперестанно перемішуючи, масу нагрівають, поки почне гускнути. Далі нагрівають уже на водяному огрівнику.

Температуру мішанини ступнево доводять до 200° і з цією температурою масу видержують, поки зовсім затвердне.

За весь час нагрівання на олійному огрівнику чути досить сильний амоніяковий запах, що майже зникає на кінець операції.

Добутий стоп цілком однорідний і, подрібнивши, його безпосередньо використовують на фарбування.

На бавовні барвник дає соковиті зелені забарвлення із злегка синявим відтінком.

Забарвлення триває проти світла, миття та лугів.

Надійшло до редакції
29-VIII-1932 р.

КРИВОРІЗЬКІ ЖУЖЕЛІ ТА ВИКОРИСТОВУВАННЯ ЇХ У ВИРОБНИЦТВІ ЖУЖІЛЬНОГО ПОРТЛЯНД-ЦЕМЕНТУ

П. П. Будніков та Л. Гулінова

(Центральна лабораторія Укрвогнетривцементу)

Уже багато десятків років біля Криворіжжя лежить величезна маса покиді гранульованої жужелі із домен. Щоб можна було використати цю покидь, ми зробили дослід на те, чи можна з них виробляти жужільний портлянд-цемент. На попередні випробування з наказу голови Укрсоюзцементу нам надіслано 9 зразків цієї жужелі, взятої із різних місць жужільної гори.

З хемічної аналізи цієї жужелю виявлено такі варіації компонентів:

Таблиця 1

	Мін.	Макс.
SiO ₂	30,32	33,41
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	10,96	16,50
CaO	42,58	17,80
MgO	0,14	2,79
S	3,06	4,78
MnO	1,2	4,20

Криворізькі жужелі, коли їх висушувати, дуже погано виділяють гігроскопічну воду, а через те молоти їх дуже важко.

Ми розмелювали жужелі разом із клінкером Амвросіївського заводу в кулястій лабораторній дробарці-млинку. Дрібність млива виготовлених жужільних портляндських цементів змінювалося від 1,3% до 3,8% остачі на ситі з 900 дірочками на *см*² і від 16,3 до 22,1% остачі на ситі з 4900 дірочками *см*².

Результати випробовань жужільних портляндських цементів, виготовлених із домішкою 15% та 30% портлянд-цементового клінкеру Амвросіївського заводу, а також портляндського цементу з того самого клінкеру, наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

№ порядку	Склад на %			Дрібність млива на % остачі на ситі з		Пайка води на замішування	Час тузавління		Тимчасовий опір на кг/см ² 1 : 3 проти						
	Жуželі	Калінеру	Гіпсу	900 дір./см ²	4900 дір./см ²		Початок	Кінець	Розтягання			Стискування			
									4 д.	7 д.	28 д.	4 д.	7 д.	28 д.	
1	70	30	—	1,3	22,0	20,6	7,0	1 г. 00 хв.	1 г. 55 хв.	10,7	16,2	20,6	85	120	169
2	85	15	—	1,3	22,0	20,7	7,0	1 " 00 "	1 " 35 "	12,0	14,0	13,6	116	121	173
3	70	30	—	3,8	20,3	21,7	7,4	0 " 20 "	1 " 25 "	10,3	13,4	20,5	113	150	188
4	85	15	—	3,8	20,3	22,3	7,2	0 " 50 "	1 " 20 "	9,3	12,1	18,9	87	107	150
5	70	30	—	2,1	18,1	21,4	7,1	0 " 40 "	1 " 10 "	7,7	10,7	16,8	105	129	205
6	85	15	—	2,1	18,1	23,4	7,3	0 " 45 "	1 " 15 "	9,8	11,0	16,7	113	109	159
7	85	30	—	2,2	16,3	25,0	7,6	1 " 05 "	1 " 4 "	20,1	23,8	29,2	242	337	345
8	85	15	—	2,2	16,3	26,8	8,0	1 " 10 "	1 " 40 "	13,0	13,8	20,5	129	138	170
9	70	30	—	2,9	22,1	23,1	7,2	0 " 50 "	1 " 25 "	19,2	20,2	23,0	147	154	203
10	85	15	—	2,9	22,1	24,2	7,4	1 " 20 "	2 " 00 "	11,7	14,1	20,0	126	138	197
11	70	30	—	2,2	20,1	22,3	7,3	0 " 50 "	2 " 40 "	14,0	16,5	23,2	155	183	283
12	85	15	—	2,2	20,1	22,5	7,3	1 " 25 "	2 " 30 "	13,9	17,9	22,3	105	137	156
13	70	30	—	1,5	21,5	20,2	6,9	0 " 50 "	2 " 10 "	15,7	17,5	24,0	100	171	258
14	85	15	—	1,5	21,5	21,0	5,9	1 " 00 "	2 " 00 "	12,2	16,2	22,6	89	110	157
15	70	30	—	2,5	20,3	21,3	7,4	0 " 55 "	1 " 25 "	19,0	22,6	24,8	151	176	249
16	85	15	—	2,5	20,3	25,7	7,1	1 " 25 "	2 " 05 "	19,5	16,9	23,3	132	151	204
17	98	98	—	0,6	15,0	25,7	7,5	1 " 25 "	4 " 45 "	21,0	23,0	24,6	230	437	440

1 Цемент Амвросіївського заводу.

Примітка: Всі випробувані цементи видержали іспит на рівномірність у зміні об'єму.

Із попередніх дослідів виявилось, що виготовлені в нас із Криворізьких жухелей жухільні портландські цементи своєю механічною тривкістю у всіх випадках дорівнюють нормам промстандарту на цемент марки „О“. Через те ми робили ці досліді й далі на нових зразках жухелей.

Представник від центральної лабораторії інж. В. І. Токарев взяв низку проб. Брано їх так: в різних місцях жухільної гори зроблено сім шурфів, що з них і брали проби з різної глибини. Максимальна глибина шурфа доходила 18 м.

З хемічної аналізи цих жухелей виявлено такі варіяції окремих компонентів.

Таблиця 3

	Мін.	Макс.
SiO ₂	22,44	44,54
Al ₂ O ₃	6,16	10,00
Fe ₂ O ₃	1,92	6,26
CaO	32,55	48,95
MgO	сліди	2,22
S	1,38	3,88
MnO	1,18	4,01

Далі наводимо типові склади криворізьких жухелей:

Таблиця 4

ХЕМІЧНА АНАЛІЗА

№№ порядку	№№ шурфа	Глибина	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	S	Σ
1	II	2	43,16	3,51	16,19	37,51	0,94	1,32	2,50	98,13
2	„	4	33,50	20,61		38,13	0,55	4,01	2,76	99,55
3	„	6	32,94	9,42	3,51	46,18	1,01	2,34	3,21	98,61
4	„	8	31,89	9,82	2,32	47,89	1,17	1,94	3,18	98,21
5	„	10	32,01	8,14	2,74	50,12	1,21	2,95	2,90	100,07
6	„	12	33,74	6,95	3,01	48,10	1,64	3,65	2,65	100,24

Зразки жухелі так само, як і тоді, коли випробовувано перші 9 проб, попередню підсушували, а потім розмелювали в ля-

бораторній кулястій млинку-дробарці з 15 та 30% портляндцементового клінкеру Амвросіївського заводу шахтних та обертих печей.

Проби шурфа II, взяті з різної глибини, досліджували кожну зокрема; з решти шурфів брали пересічну пробу з різних глибин. Взято також і випробувану пересічну пробу з усіх шурфів і щоб порівняти, виготовлено жужільні портляндські цементи з різною дрібністю млива.

Цементи випробувано і з додатком і без додатку природного гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Результати випробовування цих цементів наведено в таблицях 5, 6 та 7.

Як видно з наведених попередю даних, фізико-механічні властивості жужільних портляндцементів, виготовлених із криворізьких жужелей з додатком 15—30% клінкеру, змінюються в таких границях:

Таблиця 8

Час тужавіння				Тимчасовий опір на кг, см^2 1:3							
Початок		Кінець		Проти розтягання				Проти стискування			
				28 д.		2 міс.		28 д.		2 міс.	
Мін.	Макс.	Мін.	Макс.	Мін.	Макс.	Мін.	Макс.	Мін.	Макс.	Мін.	Макс.
1 г. 7 хв.	3 г. 40 хв.	0 г. 20 хв.	20 г. 45 хв.	14,5	37,3	15,5	40,9	144	326	151	335

Висновки

На підставі даних досліду можна зробити висновок, що криворізькі жужелі придатні на продукування жужільного портляндцементу. Всі цементи своєю механічною тривкістю з пайками 70%—85% жужелі та 30%—15% портляндцементового клінкеру Амвросіївського заводу дорівнюють нормам промстандарту на цемент марки „О“ (відхили від стандарту на деяких досліджених пробах у бік зменшення тривкості на 28 день не більшій на розтягання за 9%, на стискування—10%).

Від додатку гіпсу здебільшого механічна тривкість цементу посилюється.

Механічна тривкість цементу з дрібнішого млива тільки в одному випадку виявилася краща, а в інших випадках цементи дрібнішого млива виявили зменшення тривкості.

Надійшло до редакції
13/IX 1932 р.

РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБУ УВАНЬ ЖУЖІЛЬНИХ ПОРТЛЯНД-ЦЕМЕНТІВ ІЗ ПРОБ ШУРФА ПІ

№ шурфа	Глибина на м	Склад цементу на 0,01 м ³ др. тиль-таль-огляд			Підка води на замішування	Час тужавіння			Тимчасовий опір на кг/см ² І-З проти розтягання			СТІСКУВАННЯ			
		Жужляк	Клінкеру	Гіпсу		1:0	1:3	Початок	Кінець	4 д.	7 д.	28 д.	2 міс.	7 д.	28 д., 2 міс.
1	II	70	—	—	22,5	7,41	г. 35 хв.	33 г. 32 хв.	8,7	13,3	15,8	20,2	121	166	255
2	"	68	30	—	24,2	7,13	" 40	" 7 " 10 "	9,0	14,2	19,2	18,5	181	244	281
3	"	85	15	—	24,8	7,53	" 00	" 4 " 30 "	10,1	11,7	17,1	22,1	108	156	184
4	"	70	—	—	24,9	7,61	" 05	" 1 " 55 "	10,9	12,0	16,9	16,6	130	207	151
5	"	70	30	—	26,8	7,81	" 42	" 3 " 15 "	12,3	15,9	17,2	21,4	214	286	314
6	"	68	30	2	26,9	7,82	" 50	" 5 " 45 "	6,8	9,4	16,2	21,0	98	170	204
7	"	85	15	—	27,5	7,90	" 15	" 2 " 00 "	12,5	14,4	17,9	23,4	121	174	180
8	"	70	30	—	27,9	8,10	" 07	" 0 " 20 "	14,7	17,7	21,5	22,9	142	215	253
9	"	70	—	—	28,4	8,90	" 20	" 0 " 29 "	15,8	19,4	23,2	28,0	129	269	247
10	"	70	—	—	24,5	7,40	" 55	" 1 " 82 "	11,6	15,2	18,7	20,8	157	234	201
11	"	68	30	—	24,6	7,42	" 10	" 3 " 45 "	17,5	17,8	21,9	25,3	277	3 " 6	335
12	"	70	30	—	25,5	7,51	" 45	" 2 " 40 "	13,7	15,2	21,1	24,3	182	241	261
13	"	85	15	—	25,3	7,50	" 55	" 1 " 30 "	11,8	13,8	18,5	20,1	123	152	166
14	"	70	30	30	28,3	7,81	" 05	" 1 " 55 "	10,7	16,1	17,5	21,1	145	214	234
15	"	10	—	—	26,6	7,80	" 15	" 0 " 40 "	15,4	15,3	19,4	21,5	162	222	225
16	"	10	—	—	27,1	7,90	" 55	" 1 " 40 "	13,7	16,8	19,3	20,1	198	257	273
17	"	10	—	—	28,6	8,21	" 02	" 1 " 45 "	11,7	13,8	19,8	20,8	158	194	204
18	"	85	15	—	17,0	8,31	" 26	" 2 " 30 "	13,8	18,9	21,9	29,0	166	204	204
19	"	70	30	—	0,0	8,40	" 59	" 2 " 15 "	10,6	16,2	20,5	26,8	102	170	214
20	"	70	30	—	0,0	8,51	" 45	" 5 " 20 "	7,3	8,2	14,5	15,5	106	177	188
21	Амвросіів-ський портл. цемент	—	—	—	28,2	7,55	" 25	" 7 " 20 "	19,1	20,4	26,9	28,5	341	470	526
22	Амвросіів-ський портл. цемент	—	98	—	22,6	7,22	" 35	" 5 " 30 "	20,2	22,6	27,2	3,6	333	490	570

РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБОВУВАНЬ ЖУЖІЛЬНИХ ПОРТЛЯНД-ЦЕМЕНТІВ,

№ порядку	№ шурфа	Склад цементу на %				Дрібн. млива на % остачі наситі з		Пайка води на замішування	
		Жужелі	Клінкери		Гіпсу (проти ваги клінкери)	900 лір/см ²	4900 лір/см ²	1:0	1:3
			Шахт. печей	Оберт. печей					
1	III	70	30	—	—	1,2	21,0	27,8	7,8
2	III	85	15	—	—	1,1	20,1	28,2	8,1
3	III	85	—	15	—	0,9	20,0	28,7	8,3
4	IV	70	30	—	—	1,9	14,0	27,8	8,85
5	IV	70	30	—	2	1,8	14,1	27,6	8,6
6	IV	70	—	30	—	0,5	14,0	27,1	8,5
7	IV	85	15	—	—	0,8	16,1	27,6	7,9
8	IV	85	—	15	—	0,5	15,9	28,0	8,8
9	V	70	30	—	—	2,0	13,4	29,0	9,5
10	V	70	30	—	2	2,1	12,5	27,9	8,4
11	V	70	—	30	—	1,0	13,0	25,4	9,1
12	V	85	15	—	—	1,9	13,0	28,3	9,1
13	V	85	—	15	—	2,4	14,0	25,6	8,3
14	VI	70	30	—	—	0,8	7,2	32,0	10,6
15	VI	70	30	—	2	1,4	6,2	27,0	7,8
16	VI	70	—	30	—	0,4	7,2	27,5	7,9
17	VI	85	15	—	—	0,2	6,8	30,0	8,9
18	VI	85	—	15	—	0,1	7,1	27,65	7,8
19	VII	70	30	—	—	2,0	13,0	31,0	9,3
20	VII	70	30	—	2	1,9	14,0	29,0	9,0
21	VII	70	—	30	—	1,7	14,0	29,6	9,0
22	VII	85	—	15	—	2,7	14,7	30,25	9,0
23	VIII	70	30	—	—	1,8	16,0	31,3	9,4
24	VIII	70	30	—	2	1,5	15,2	31,0	8,9
25	VIII	70	—	30	—	1,2	15,0	31,0	9,3
26	VIII	85	15	—	—	1,4	16,0	33,18	9,2
27	VIII	85	—	15	—	1,6	16,9	33,3	9,4
28	Амвросіївськ. портл.-цемент		98	—	2	1,5	10,0	26,0	7,8
29	Амвросіївськ. портл.-цемент		—	98	2	1,6	10,5	26,1	7,7

Таблиця 6

ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ПЕРЕСІЧНИХ ПРОБ РІЗНИХ ШУРФІВ

Час тужавіння		Тимчасовий опір на кг/см ² проти							
Початок	Кінець	розтягання				стискування			
		4 д.	7 д.	28 д.	2 міс.	4 д.	7 д.	28 д.	2 міс.
2 г. 00 хв.	3 г. 40 хв.	15,9	23,0	32,6	35,8	—	200	292	335
2 г. 55 хв.	3 г. 55 хв.	8,7	9,6	22,4	25,0	—	100	146	188
2 г. 50 хв.	4 г. 10 хв.	8,5	12,5	15,8	22,9	—	88	144	160
0 г. 30 хв.	1 г. 02 хв.	14,0	24,1	32,2	35,0	104	170	217	276
0 г. 43 хв.	1 г. 48 хв.	20,3	25,6	31,2	34,5	124	144	220	247
1 г. 65 хв.	1 г. 45 хв.	12,3	20,9	30,1	36,7	—	156	280	297
0 г. 55 хв.	1 г. 20 хв.	11,9	18,1	22,7	28,1	—	122	190	200
1 г. 30 хв.	2 г. 25 хв.	14,8	18,0	24,9	31,4	—	134	190	267
0 г. 17 хв.	0 г. 30 хв.	12,6	16,9	30,2	31,8	—	166	280	291
0 г. 14 хв.	0 г. 24 хв.	10,9	23,5	37,3	42,9	—	169	316	299
0 г. 15 хв.	0 г. 23 хв.	12,1	18,6	30,2	32,0	—	192	320	350
0 г. 15 хв.	0 г. 35 хв.	12,9	17,2	28,5	30,8	—	120	194	200
0 г. 25 хв.	0 г. 50 хв.	9,7	14,0	18,7	30,6	—	105	160	215
0 г. 28 хв.	0 г. 44 хв.	9,0	15,3	16,4	26,1	—	95	200	219
0 г. 18 хв.	0 г. 39 хв.	10,8	14,5	29,7	32,0	—	108	255	290
0 г. 27 хв.	0 г. 41 хв.	10,1	12,0	30,0	37,0	—	90	215	218
0 г. 15 хв.	0 г. 25 хв.	—	9,0	15,2	22,3	—	65	164	180
0 г. 45 хв.	1 г. 15 хв.	7,8	11,6	23,5	22,1	—	85	186	190
1 г. 00 хв.	1 г. 45 хв.	12,0	19,0	32,5	32,0	—	160	300	275
0 г. 25 хв.	0 г. 45 хв.	13,0	16,2	30,6	33,2	—	161	246	282
0 г. 17 хв.	0 г. 32 хв.	12,2	16,5	28,5	29,1	—	162	220	235
1 г. 15 хв.	1 г. 40 хв.	—	12,2	18,0	23,7	—	118	150	165
1 г. 20 хв.	1 г. 50 хв.	15,0	19,6	28,0	29,0	—	149	210	235
1 г. 00 хв.	1 г. 40 хв.	13,5	22,5	31,0	35,2	—	182	255	264
1 г. 20 хв.	1 г. 50 хв.	12,2	23,5	30,1	30,5	—	200	247	270
1 г. 20 хв.	2 г. 50 хв.	14,5	15,6	23,0	30,0	—	142	170	215
2 г. 50 хв.	5 г. 20 хв.	13,2	21,6	27,5	28,3	—	150	190	196
6 г. 55 хв.	9 г. 05 хв.	21,3	31,0	33,7	40,9	—	290	378	442
5 г. 25 хв.	7 г. 55 хв.	22,0	30,9	35,0	39,7	—	288	345	490

Таблиця 7
РЕЗУЛЬТАТИ ВИПРОБОВУВАНЬ ЖУЖІЛЬНИХ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТІВ, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ПЕРЕСІЧНОЇ ПРОБИ ВСІХ ШУРФІВ

№ порядку	Яке млино	Склад цементу на %			Дрібн. млино на на "ос. значення" замшув.	Пайка на 4900 дп/ска	1:0	1:3	Час тужавіння		Тимчасовий опір на кг/см ² : 1:3 проти							
		Жужілки		Початок					Кінець	розтягання			стискування					
		Шпарт. пещ.	Обер. пещ.							4 д.	7 д.	28 д.	2 міс.	4 д.	7 д.	28 д.		
1	Грубе	68	30	—	0,4	17,8	27,0	8,0	1 г. 18 хв.	2 г. 38 хв.	12,6	14,7	25,5	30,2	—	146	196	240
2		85	15	—	0,7	18,0	29,0	9,3	1 г. 45 хв.	2 г. 40 хв.	18,5	20,9	26,3	31,0	—	192	302	325
3	мливо	70	30	—	1,2	16,0	25,2	8,2	1 г. 08 хв.	2 г. 20 хв.	14,5	21,0	30,9	30,0	—	208	292	330
4		70	—	30	1,8	16,8	29,7	7,5	1 г. 42 хв.	3 г. 00 хв.	13,6	14,6	27,0	27,0	—	149	216	219
5		68	30	—	0,0	11,5	28,2	8,3	—	—	22,2	27,1	33,3	35,6	—	221	282	310
6	Дрібне	85	15	—	0,0	11,5	27,5	8,2	—	—	13,7	17,6	23,6	26,4	—	123	161	189
7		70	30	—	0,0	11,5	26,8	7,3	—	—	15,6	19,0	26,0	25,5	—	198	212	230
8	мливо	70	—	30	0,0	11,5	28,6	8,0	—	—	14,8	20,3	22,2	29,8	—	155	200	235
9		85	—	15	0,0	11,5	28,6	8,1	—	—	8,4	12,4	20,5	27,0	—	114	200	259

Примітка: всі проби витримали іспит на рівномірність у зміні об'єму від нагрівання 120° протягом 2 годин кип'ятіння та видержування в воді протягом 28 днів.

ПОРІВНЯННЯ МЕТОД ВИЗНАЧАТИ СІРКУ В ЧАВУНІ ТА СТАЛІ

Г. Т. Михальчшин

(З аналітичного відділу Київського хеміко-технічного науково-дослідного інституту)

Тепер по заводських лябораторіях, визначаючи сірку в чавуні та сталі, здебільшого користають із способу Шульте¹. Уживають різних його варіантів, хоч збіжності їхніх результатів тимчасом не перевірено; невідомо також, які дає відхили той або інший варіант проти правильного вагового результату.

У цьому напрямі є вже спроби Д. Н. Монастирського та А. Л. Осташевської: їм пошастило вточнити один із варіантів способу Шульте — якраз щодо обставин йодометричного визначення CdS у промивалці з калій-ацетатом².

Рідко коли користають також із кольориметричного визначення сірки в чавуні та сталі за Віборгом³. Ця метода швидка, але дає приблизну пайку сірки, а головне те, що вживана тут скаля через якийсь час вицвітає, і через це виходять неправильні результати. Виготувати нову скалю — справа дуже клопітна. Крім того на точності результатів позначається ще ціла низка інших причин.

Я мав завдання перевірити найуживаніші варіанти способу Шульте визначати сірку в чавуні та сталі, а також кольориметричний спосіб Віборга, прирівнюючи дані вагового способу до 100%.

Одно із завдань моєї роботи було також знайти на підставі перевіряння найточніший спосіб, не вважаючи на те, чи довго триватиме визначення. Малося також визначити такий спосіб, що буде найшвидший, хоч і дасть приблизні результати. Із цілої низки вагових способів треба було вибрати найкращий, точний і прирівняти його до 100%. Але у всіх їх є низка хиб, а головне — це сумісне осадження тривалентного заліза з осадом барій-сульфату, бо безводяна сіль $Fe_2(SO_4)_3$ ізоморфна з осадом барій-сульфату (однакова ромбічна система)⁴. Після про-

¹ С. Л. Цимберг — „Руководство по хим. анализу в металлург. производстве“. Л-д, (1931). Стандарти ОСТ № 3199.

А. Ледебуг — „Руководство для железо-заводских лабор.“ М-ва, (1927), стор. 122—127.

² Журн. „Прикл. Хим.“, т. IV вип. 5 (1931) ст. 696.

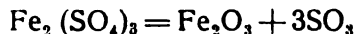
³ Stahl und Eisen 6 (1886) ст. 230.

Ф. Тредвел — „Курс аналит. химии, весов. анализ“ (1931) ст. 281.

⁴ Н. А. Тананаев „Весовой анализ“ (1931) стор. 71.

Г. Бассет. „Теория количественного анализа“, Л-д (1932), стор. 108—109.

жарювання осад завжди виходить не білий, а забарвлений у коричнево-рожевий колір від Fe_2O_3 , що утворився під час прожарювання:



Тут утрачається SO_3 , а від цього результати аналізу зменшені.

Коли є домішка тривалентного заліза та інших подібних металів, то єдино надійний спосіб визначати сірку — це відділяти попереду метал за методом Люнге¹ або за методом Кюстера та Тіля².

Визначаючи сірку в чавуні та сталі ваговим способом, я вживав методи Кюстера та Тіля,³ бо тут нема того затяжного фільтрування залізоIII-гідроксиду, як за методом Люнге, коли все ж може частково адсорбуватися йон сульфатової кислоти. За методом Кюстера та Тіля можливі точніші результати, бо амоніак осаджує залізо у формі гідроксиду. На осад не звертають уваги, доливають до розчину $10\text{--}15\text{ см}^3$ 20% -ного розчину барій-хлориду, добре збовтують скляною паличкою і через $4\text{--}5$ хвилин розчиняють осад міцною хлоридною кислотою, підігрівають і залишають на другий день (докладніше опишемо далі).

Вагова метода визначати сірку в чавуні та сталі

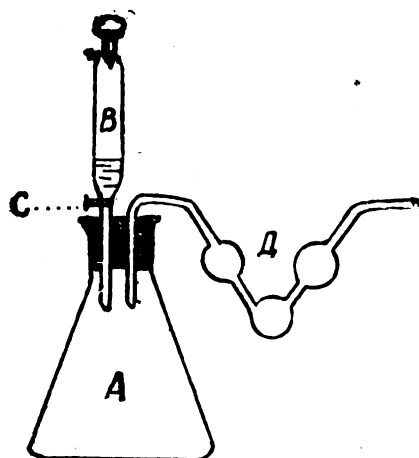


Рис. 1.

На вагове визначення сірки в чавуні та сталі беруть виважку ошурки від 5 г до 10 г , всипають її в колбу А, наливають $10\text{--}15\text{ см}^3$ води і затикають гумовою затичкою з двома відтулинами.

В одну відтулину вставляють роздільну лійку В з грантом С, а в другу відтулину вставляють вигнуту трубку Д з трьома кульками.

У роздільну лійку В наливають суміші міцної нітратової кислоти з водень-пероксидом ($10:1$) $25\text{--}30\text{ см}^3$. У вигнуту з кульками трубку Д наливають суміші 10% їдкого натрію

з 30% -м водень-пероксидом ($10:1$). Коли все готове, починають потроху через грант Д випускати в колбу А суміш HNO_3 із H_2O_2 , але не зразу, бо тоді дуже бурхливо діятиметься реакція,

¹ Zeitschrift. f. anal. Chem. (1880) 19, 419

² Zeitschrift. f. anal. Chem. (1890) 19, 97

³ Zeit. f. anorg. Ch. XXII (1894) 424.

і може трапити рідина із колби у вигнуту трубку, а також може під сильним напором випорснути з неї луг.

Розчиняння триває кілька хвилин.

Потім ще трохи нагрівають уміст колби. Коли весь метал розчиниться, то все із колби та вигнутої трубки виливають у порцелянову мисочку. Вміст мисочки випарюють на водяному огрівнику майже насухо, додають кілька $см^3$ міцної хлоридної кислоти, знов випарюють, потім доливають іще $5 см^3$ міцної хлоридної кислоти, підігрівують кілька хвилин, нарешті, розводять $25-30 см^3$ гарячої води. Коли весь осад розчиниться, то його розводять гарячою водою до $100 см^3$ (приблизно), фільтрують у склянку на $300-400 см^3$. Фільтрат розводять до $200-250 см^3$ (якщо його не розведено, коли промивали остачу на фільтрі). До фільтрату додають міцного розчину амоніаку до злегка лужної реакції (до запаху NH_3). Помішуючи паличкою, доливають $10-15 см^3$ теплого 20% його розчину барійхлориду, не вважючи на осад. Після цього ще помішують кілька хвилин розчин з осадом, потім розчиняють залізогідроксид у міцній хлоридній кислоті і нагрівають. Коли осад розчинився, то залишають стояти забарвлений розчин на другий день (осаджують наприкінці дня).

Примітка: Сталь із малим умістом силіцію та вуглецю фільтрується добре, але чавун тоді фільтрується дуже поволі, і такі проби доводиться фільтрувати та промивати 2-3 дні, а це дуже невигідно (адже тут не можна вжити нітрато-сульфатового способу, що з ним фільтрування діється добре).

Щоб запобігти уповільненню фільтрації зроблено приладець, що в ньому провадиться фільтрування, користаючи з водострумного смока під зменшеним тиском, у будьяку вимірну або ерленмайєрівську (без носика) колбу — треба тільки добрати для цього припасовану затичку А.

Через цей приладець скорочувалося фільтрування та промивання з двох-трьох днів до 1-2 годин.

На другий день розчин підігрівують, відфільтровують, декантують кілька разів водою з хлоридною кислотою, а потім змивають осад барій-сульфату на фільтер і ще кілька разів промивають водою (поки відділиться залізо).

Осад із мокрим фільтром переносять у платиновий тигель і прожарюють.

Примітка: Якщо осаджування SO_4 проваджено правильно, то прожарений осад барій-сульфату буде білий або із легким рожевистим відтінком. Зроблено кілька рівнобіжних визначень і з чавуном і з сталлю.

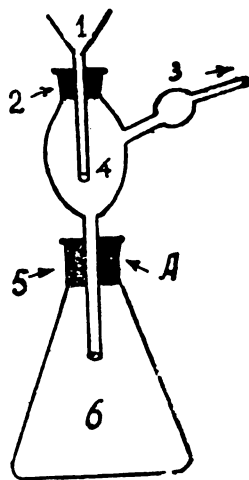


Рис. 2.

Результати добуто такі:

У чавуні № 2 сірки на $\frac{0}{0}\frac{0}{0}$ визначено: 0,1176; 0,1187; 0,1182; 0,1209, а пересічно—0,1188 $\frac{0}{0}$.

У сталі № 1 сірки на $\frac{0}{0}\frac{0}{0}$ виявлено: 0,0522; 0,0500. 0,0525: 0,0494, а пересічно—0,051 $\frac{0}{0}$.

Хронометраж вагового визначення—24 години.

Примітка: Перед ваговим визначенням завжди треба перевірити всі живані реактиви на домішку в них сірки.

Знаючи точну пайку сірки в чавуні та сталі, можна було перевіряти різні варіанти за способом Шульте, порівнюючи їх до точного вагового способу, а також один до одного.

На підставі порівнянь можна було дати ту або іншу характеристику кожному з перевірених варіантів.

Досі у заводській практиці вважають спосіб Шульте за найточніший проти інших (крім вагового), але в ньому є ціла низка варіантів, що ними, як це виявилось з перевірки, теж можна добути різні результати, хоч це буде той самий спосіб Шульте.

Перше, ніж перейти до варіантів, спинімо увагу на самому хемізі цього способу.

З літературних даних видно, що не вся сірка хоч з чавуну, хоч і з сталі, розчиняючись у хлоридній кислоті, виділяється у формі водень-сульфіду: вона може бути у 4-х формах¹.

1. Найбільша частина її виділяється від оброблення хлоридною кислотою в формі водень-сульфіду.

2. Друга частина виділяється від оброблення кислотами в формі метиль-сульфіду (CH_2S), надзвичайно тривкої сіркової сполуки. На нього не діють ні амоніаковий розчин водень-пероксиду, ні бромова вода, ні царська вода, але якщо перепустити його через розжарену трубку із тяжкотопного скла в суміші з воднем, то він відщеплює всю сірку в формі водень-сульфіду.

3. Частину наявної сірки не витиснює хлоридна кислота—ця сірка оксидується на сульфатову кислоту від нітратової кислоти або царської води.

4. Дуже невелика частина може бути у формі сульфідів; її не оксидує ні нітратова кислота, ні царська вода, а розчиняють її тільки, стоплюючи з содою та салітрою.

На підставі сказаного попереду ми можемо визначити способом Шульте тільки ту сірку, що виділяється в формі водень-сульфіду (перша форма), а решта сірки не виділиться, цебто 3-я та 4-та форма, а 2-га форма вийде через апарат не вловившись.

Самого способу Шульте описувати не буду, сподіваюся, що читач доволі обізнаний з ним із стандарту „ВСТ“ та підручників.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897), 114.

Реєстр реактивів, уживаних з усіма варіантами способу Шульте

1. Міцна хлоридна кислота.
2. Розчин кадмій-ацетату (25 г кадмій-ацетату, 25 г ацетатової кислоти (конц.) плюс 300 см³ води, і все розводили до 2 л.).
3. Розчин цинк-ацетату такої самої концентрації, як і кадмій-ацетат.
4. Розчин із суміші кадмій-ацетату та цинк-ацетату (кадмій-ацетату — 5 г, цинк-ацетату — 20 г, ацетатової кислоти — 25 г плюс 300 см³ води, і все розводять до 2 л.).
5. 0,1 *n* розчин йоду.
6. 0,1 *n* розчин перманганату.
7. 0,1 *n* розчин натрій-тіосульфату.
8. 0,1 *n* розчин оксалатової кислоти.
9. 5% розчин ідкого натрію (без сульфату).
10. 20% -й розчин барій-хлориду.
11. 20% -й розчин сульфатової кислоти.
12. Розведений розчин натрій-ацетату,
13. Кіппів апарат на добування вуглекислого газу.
14. Кіппів апарат на добування водню.
15. Промивалка з розчином сублимату на промивання вуглекислого газу та водню.

1-й варіант способу Шульте

Зживаючи першого варіанту способу Шульте, беруть зважки сталльної або чавунної ошурки по 5 г, розчиняють у міцній хлоридній кислоті (вільного хлору в хлоридній кислоті щоб не було!), попередю наливши в колбу Корляйса 20 см³ води. Водень-сульфід уловлюють розчином кадмій-ацетату (концентрацію зазначено в реєстрі реактивів). Так само додержувано в роботі тих правил, що їх зазначено в статті Д. Н. Монастирського та А. Л. Осташевської¹. У першу промивалку на вловлювання водень-сульфіду вміщують кадмій-ацетату 50 см³, а в другу 25 см³.

Сірку в кадмій-сульфіді визначають йодометричним способом.

Результати виходили такі (див. табл. 1).

2-й варіант

Роботу за другим варіантом проваджено так само, як і за першим, але за вбирник був розчин цинк-ацетату з такою самою концентрацією, як кадмій-ацетат (див. реєстр реактивів). За цим варіантом вбирання діялося у двох промивалках, бо

¹ Журн. „Прикладной химии“ т. IV, вып. V (1931) 596.

одна не могла увібрати виділюваний водень-сульфід. Титрування роблено так само, як і в першому варіанті.

Результати виходили такі (див. табл. 1).

3-й варіант

Те саме роблено за тих самих обставин, як і в перших двох випадках, але за вбирник була суміш розчинів цинк-ацетату та кадмій-ацетату (див. реєстр реактивів). Вбирання водень-сульфіду діялося тільки в першій промивалці, а в другій розчин був зовсім прозорий.

Результати див. табл. 1.

4-й варіант

Ми вже відзначали, що спосіб Шульте завжди даватиме зменшені результати проти вагового способу, як це й доведено на спробах. Щоб виправити помилку на кілька відсотків у бік збільшення пайки сірки, довелося зробити деякі зміни в апараті Шульте. Для цього зараз за колбою Корляйса вставляли кварцеву трубку завдовжки 15 см, що її під час роботи апарата розжарювали бартелівським пальником до 600—700°C. До того ще, крім вуглекислого газу, в систему пускали водень із другого Кіппового апарату — це помагало в розкладі метиль-сульфіду до водень-сульфіду, а його вловлювали відомі вже вбирники. Припущення potwierджено, і результати вийшли проти другого варіанту збільшені, хоч усі спроби проваджено так само, і вбирник був той самий — цинк-ацетат. Це видно з цифрових даних (див. табл. 1).

5-й варіант

Тут додержувано тих самих правил, як і в перших варіантах, але за вбирник водень-сульфіду був 5%-ний розчин ідкого натрію. У першу промивалку вміщали 70—80 см³ убирника, а в другу 40—50 см³. Коли реакція кінчається, розчин ідкого натрію із двох промивалок виливають у колбу Ерленмайера, приливають 20 см³ 0,1 *n* перманганату (надвишок), нагрівають майже до кипіння, закисляють сульфатовою кислотою до сильно кислої реакції, потім приливають до гарячого розчину 20 см³ 0,1 *n* оксалатової кислоти (надвишок) і відтитровують 0,1 *n* перманганатом до злегка рожевого забарвлення розчину. Від витраченого на оксидування сірки та органічних речовин числа см³ перманганату (що в ідкому натрії) віднімають число см³, витрачене на оксидування органічних речовин у ідкому натрії (робимо поправку); тоді маємо те число см³ 0,1 *n* розчину перманганату, що витрачено на оксидування сірки в натрій-сульфіді. За цим варіантом пайку сірки визначали дуже зменшену проти інших варіантів (див. табл. 1).

Радити його для заводських лабораторій не можна, бо він дає неточні результати.

З усіма п'ятьма варіантами тривалість визначення (хронометраж) була від 40 до 70 хвилин — як до глибини ошурки.

За описаними варіантам весь час, як розчинник чавуну та сталі, брали конц. хлоридну кислоту. Дуже часто в ній буває вільний хлор, що оксидує водень-сульфід у колбі Корляйса, а через те у промивалці мають зменшену пайку водень-сульфіду — отже й зменшені результати. Щоб цього уникнути, взято ще один варіант, де за розчинник була 20%-ва сульфатова кислота.

6-й варіант

Як зазначено попередю, за розчинник тут була 20%-ва сульфатова кислота, а все інше роблено так само, як у перших варіантах. Тільки за вбирник був розчин кадмій-ацетату тієї самої концентрації, як і в першому варіанті.

Розчинялися чавун та сталь повільніше, ніж у хлоридній кислоті, і хронометраж показав збільшення на 15—20 хвилин проти інших варіантів.

Результати — див. табл. 1.

Із чавуном, як видно з таблиці, результати найкращі проти інших варіантів — отже, з ним цей варіант можна вживати в заводських лабораторіях. Щодо сталі, то тут впливає мабуть, структура самого металю або інші невідомі причини — це треба буде перевірити на цілій низці зразків сталі, і, можливо, можна буде виснувати поправковий коефіцієнт.

Таблиця 1

№№ варіантів	Чавун № 2		Сталь № 1	
	Визначення сірки на % %		Визначення сірки на % %	
	В окремих спробах	Пересічне	В окремих спробах	Пересічне
Вагове ви- значення	0,1176	0,1188	0,0522	0,0510
	0,1187		0,0494	
	0,1182		0,0525	
	0,1209		0,0500	
I	0,0959	0,0910	0,0496	0,0498
	0,0950		0,0519	
	0,0940		0,0496	
	0,0802		0,0475	
			0,0496	

№№ варіантів	Чавун № 2		Сталь № 1	
	Визначення сірки на % %		Визначення сірки на % %	
	В окремих спробах	Пересічне	В окремих спробах	Пересічне
2	0,0834	0,0882	0,0334	0,0366
	0,0851		0,0321	
	0,0		0,0389	
			0,0491	
3	0,0815	0,0890	0,0298	0,0470
	0,0914		0,0488	
	0,0900		0,0488	
	0,0923		0,0430	
4	0,0962	0,1008	0,0472	0,0451
	0,1177		0,0458	
	0,0343		0,0144	
	0,0950		0,0451	
5	0,00469	0,0017	0,0035	0,0042
	0,00485		0,0050	
	0,00454		0,0048	
			0,0036	
6	0,1100	0,01029	0,0355	0,0350
	0,0927		0,0340	
	0,0982		0,0360	
	0,1110		0,0340	

*Кольориметрична метода Віборга*¹ уґрунтована на тому, що під час розчиняння чавуну, або сталі в сульфатовій кислоті (1:5) виділяється водень-сульфід — йони кадмію на полотні, змоченому кадмій-ацетатом, утворюють з ним жовту пляму кадмій-сульфіду. Вважаючи на інтенсивність цієї плями, можна висувати (приблизно), яка пайка сірки в металі. Ця метода дуже примхлива, і в ній є ціла низка хиб. З нею завжди треба уставляти прилад точно поземно, бо інакше утворюється нерівномірне пляма. Не можна дуже нагрівати течиво під час розчиняння, бо інакше пара, що виділюється над полотном, охолоняє і сти-

¹ Loco citato.

кає стінками лійкуватої горішньої частини прилада, відмиваючи з периферії плями осаду кадмій-сульфіду, а від цього він стає непридатний.

Просичувати повільно розчином кадмій-ацетату треба тільки перед тим, як закладати його в приклад. Плями щоб були такі самісінькі завбільшки, як на скалі етальона, і на такому самому полотні.

У моїй роботі довелося натрапити на такі труднощі, що змусили облишити цю методу. Найголовніше те, що плями виходили не жовті, а жовтогарячим відтінком супроти всіх моїх спроб добути жовті плями. До тих етальонів, що у мене були, порівнювати не можна було, бо кольори різнилися.

Апарат теж давав плями з діаметром більшим, ніж в етальоні. Для того, щоб виготовити свою скалю етальонів, потрібно було дуже багато часу.

Цієї методи (як експресної) вживати не можна, бо вона дає неточні результати, і *коефіцієнту помилки висувати не можна*,

Висновки

Найточніший варіант способу Шульте на визначення сірки в чавуні такий, де за розчинник беруть 20%-ву сульфатову кислоту, а за вбирник — кадмій-ацетат.

2. Можна також уживати на визначення сірки в сталі та чавуні такого варіанту способу Шульте, де розчинник — хлоридна кислота (без вільного хлору), а вбирник — кадмій-ацетат; газ, що утворюється під час розчиняння, прожарюють у течії водню перед промивалкою.

3. З малою похибкою можна вживати такий варіант способу Шульте, де розчинник — хлоридна кислота, а вбирник — кадмій ацетат певної концентрації.

4. Хронометраж усіх варіантів — 40—70 хвилин.

5. Способу Віборга вживати, як експресного, не можна, бо він дає неточні результати, і коефіцієнту похибки висувати не можна.

За загальне керівництво в роботі висловлюю щирі подяку профес. Н. А. Тананаяєву та бригадирові — доцентіві Г. А. Панченку.

Надійшло до редакції
15/IX 1932 р.

З М І С Т

VII-го тома Українського Хемічного журналу

Наукова частина

	Стор.
1. А. Н. Шукарев та М. В. Бондарева. Швидкість розчинення CO_2 та NH_3 в воді та водних розчинах . . .	1
2. А. Н. Шукарев и М. В. Бондарева Скорость растворения CO_2 и NH_3 в воде и водных растворах (реферат)	9
3. Н. А. Валяшко и К. Г. Косенко. О действии хлора на ацетилен и получение тетрахлорэтана и трихлорэтилена	12
4. П. С. Сергеенко. Про пайкове визначення калію через оливковмісні комплексові сполуки	36
5. Н. А. Тананаев і Х. Н. Починок. Нарізне відкриття аніонів арсенатової, фосфатової та арсенітової кислоти.	42
6. Н. А. Тананаев і Є. В. Васильева. Крапельна метода приблизно визначити пайки золота	50
7. Б. В. Тронов и Л. В. Ладыгина. О механизме нитрования бензола	55
8. М. А. Ракузин. Об исключительной склонности иона натрия к образованию гидратов и ее значении для теории связи кристаллизационной воды	65
9. А. Малков. К вопросу о влиянии железа на спиртовое брожение при доступе воздуха	75
10. Н. Д. Борисов. Метод расчета рентгеновских спектрограмм	84
11. В. І. Панасюк. Реактив на визначення кисню	94
12. В. И. Панасюк. Реактив для определения кислорода (реферат)	97
13. Н. Красовський. Про вибухи підчас роботи з етеровими витягами	98
14. П. А. Епик, Розчинність Sb_2S_3 та SnS_2 з амоніяку та амоній-карбонаті	105
15. П. А. Эпик. О растворимости Sb_2S_3 и SnS_2 в аммиаке и карбонате аммония	111
16. І. С. Телетов і С. П. Фараш'ян з участю Ф. В. Найман. Добування суперфосфатів з сумішею високовідсоткових подільських фосфоритів і хібінських апатитових концентратів з українськими низковідсотковими фосфоритами	113

Стор.

17. И. С. Телетов и С. П. Фаращьян при участии Ф. В. Найман. Получение суперфосфата из смесей высокопроцентных подольских фосфоритов и хибинских апатитовых концентратов с украинскими низкопроцентными фосфоритами (Выводы) 134
18. С. П. Фаращ'ян і Р. М. Цекіновська. Лябораторні досліди добування суперфосфату із щигровських фосфоритів та їх суміші із подільськими фосфоритами й апатитовими концентратами 135
19. С. П. Фаращ'ян и Р. М. Цеконовская. Лабораторные опыты по получению суперфосфата из щигровских фосфоритов и из их смеси с подольским фосфоритом и апатитовым концентратом (Выводы) 139
20. И. С. Телетов, А. Д. Велешинец при участии С. М. Гуревич, Г. И. Дмитренко и И. А. Рогачева. Получение сульфат-амония из гипса действием на него раствора углекислого аммония 141
21. П. З. Коваль з участю І. З. Ясногородського і З. Л. Александровича. Дослідження декантування й фільтрування з подальшими видмиванням шлямму при одержанні амоній-сульфату із артемівського гіпсу. 169
22. П. З. Коваль при участии И. З. Ясногородского и З. Л. Александровича. Изучение декантации и фильтрования с последующим отмыванием шлама при получении сульфата-аммония из гипса (реферат) 177
23. Куснер. Взаимодіяння циклогексен-оксиду с піперазином та піперидином 179
24. Т. С. Куснер. Взаимодействие окиси циклогексена с пиперазином и пиперидином 184
25. Н. С. Шуб. Нарізні реакції на сульфіти та тіосульфати та перевірення чутливостей нарізних реакцій на сульфіди та сульфати 189
26. Н. А. Тананаев и П. С. Савченко. Весовое определение фосфат-иона с точки зрения L_p осадка $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$ 203
27. З. Рудницький. Кольорова реакція на SO_4^{2-} 226
28. С. Уразовський і Н. Сенюта. Нова метода визначати динамічну активність адсорбенту 228
29. С. Уразовский и Н. Сенюта Новый метод определения динамической активности адсорбента 234

Науково-технічна частина

1. В. І. Панасюк та І. Писаренко. Про пришвидчену методу аналізувати скло та сирові матеріали у скліннях 1

	Стор.
2. В. И. Панасюк и И. Писаренко. Об ускоренном методе анализа стекла и сырых материалов в стекольном производстве (реферат)	4
3. В. Г. Гулінов. Нітробарвник із аміно-феноль-сульфо-кислоти та динітрохлорбензолю	5
4. В. Г. Гулинови В. Л. Буцницький. Нитрокраситель из метофенилендиаминсульфо-кислоты и динитрохлорбензола	9
5. М. І. Некріч. Очищення розсолу для содовоамоніако-вих заводів	17
6. М. И. Некрич. Очистка рассова для содовоаммиачных заводов (реферат)	31
7. Г. М. Мах і В. Н. Хаджинов. Гідрогенізація гетеро-циклічних сполук	32
8. А. М. Попов. Гідрування нафталіну	41
9. В. Г. Гулінов. Новий нітробарвник із 1-аміно-8-нафтол-3-6-дисульфо-кислоти та динітрохлорбен-золю	57
10. В. Г. Гулинов. Новый нитрокраситель из 1-амино-8-нафтол-3-6-дисульфо-кислоты и динитрохлорбензола (реферат).	58
11. В. Г. Гулінов. Нітробарвник із аміносалицилатової кислоти	59
12. В. Г. Гулинов. Нитрокраситель из аминсалициловой кислоты (реферат)	60
13. В. Г. Гулінов. Нітробарвник із сульфо-кислот бетана-фтиль-аміну та динітрохлорбензолю	61
14. В. Г. Гулинов. Нитрокрасители из сульфо-кислот бета-нафтиламина и динитрохлорбензола (реферат)	63
15. В. Г. Гулінов. Про добування 1-нафтиламін-2-4-дисуль-фо-кислоти	64
16. В. Г. Гулинов. О получении 1-нафтиламин-2-4-дисуль-фо-кислоты (реферат).	68
17. В. Г. Гулінов. Чорний азотобарвник із 1-нафтил-амін-2, 4 дисульфо-кислоти	69
18. В. Г. Гулинов. Черный азокраситель из 1-нафтил-амин-2, 4 дисульфо-кислоты (реферат)	70
19. В. Г. Гулінов. Нітробарвники із сульфо-кислот альфа-нафтил-аміну та динітрохлорбензолю	71
20. В. Г. Гулинов. Нитрокрасители из сульфо-кислот альфа-нафтиламина и динитрохлорбензола (реферат)	73
21. В. Г. Гулінов. Про добування кристалічного фіялко-вого барвнику через безпосереднє діяння хлорпікрину на диметиланіліну	75
22. В. Г. Гулінов. К получению кристаллического фиоле-тового прямым действием хлорпикрина на диметилан-илин (реферат)	77

	Стор.
23. А. І. Кіпріянєв та М. М. Дашевський. Використання безолових поліхлоридів в синтезі барвників. III. II-хлорфеноль із II-дихлорбензолу	79
24. А. І. Кіпріянєв та М. М. Дашевський. II-хлорфенол із II-дихлорбензола (реферат)	86
25. А. І. Кіпріянєв, Г. І. Кіпріянєв та М. М. Дашевський. Використання безолових поліхлоридів в синтезі барвників. IV. II-амінофеноль із II-хлорфенолю	87
26. А. І. Кіпріянєв, Г. І. Кіпріянєв та М. М. Дашевський. II-амінофенол із II-хлорфенола (реферат)	93
27. А. І. Кіпріянєв і Е. Д. Сич. Использование полихлоридов бензола в синтезе красителей. V. Пирокатехин из полихлоридов бензола	94
28. В. Г. Гулінов. Чорний моноазотобарвник на шерсть	101
29. В. Г. Гулінов. Черный моноазокраситель для шерсти (реферат)	102
30. П. П. Будников и В. В. Беловодский. О применении украинских трепелов в цементной и огнеупорной промышленности	103
31. Н. Бурда. Відповідь на примітку редакції УХЖ до статті „О получении кумарона по способу Кремера и Шпилькера“	113
32. Л. М. Хаїт. Заводські досліді добування суперфосфату з кролевецьких фосфоритів і з їх суміші з подільськими фосфоритами	115
33. Л. М. Хаїт. Заводские опыты получения суперфосфата из кролевецких фосфоритов и из их смеси с подольскими фосфоритами (выводы)	128
34. Г. І. Горштейн, Л. М. Хаїт, Н. А. Вишневський и А. І. Дрофань. Предварительные техно-экономические расчеты по производству суперфосфата и фосфоритной муки на Украине из разного рода фосфатного сырья	130
35. Г. І. Горштейн і А. Н. Вишневський. Попередні техно-економічні обчислення виробництва амоній-сульфату з гіпсу	156
36. Г. І. Горштейн и А. Н. Вишневский. Предварительно технико-экономические расчеты производства сульфат-аммония из гипса (выводы)	182
37. В. Г. Гулінов. Нітробарвник із бензидину та динітрохлорбензолу	183
38. В. Г. Гулінов. Нітробарвник із 2-аміно-8-нафтоль-6-сульфислоти та динітрохлорбензолу	184
39. П. П. Будников и В. М. Дорофеев. К вопросу об использовании отходов, получаемых при производстве глинозема из каолина	185

	Стор.
40. В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская. Новый нитрокраситель из нафтионовой кислоты и динитрохлорбензола	189
41. В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская. Нитрокрасители из сульфокислот диаминофеилбетанафтиламина.	192
42. В. Г. Гулинов и Л. В. Данилевская. Нитрокраситель из диаминофенилоксинафтиламисульфокислоты и динитрохлорбензола	195
43. В. Г. Гулинов. Про добування 1-нітрозо-2-нафтоль-3-карбонової кислоти	197
44. В. Г. Гулінов. Спосіб готувати оливковий та зелений сірчистий барвник на зразоу італійської зелені із мідь-та алюміній нітрозофенолятів	198
45. П. П. Будніков та Л. Гулінова. Криворізькі жужелі та використання їх у виробництві жужельного портлянд-цементу	205
46. Г. Т. Михальчишин. Порівняння метод визначити сірку в чавуні та сталі	213

ПОКАЗЧИК АВТОРІВ

Цифри в дужках зазначають сторінки науково-технічної частини, а цифри без дужок — сторінки наукової частини.

- Александрович З. Л., див. Коваль П. З.
- Беловодский В. В., см. Будников П. П.
- Бондарева М. В., див. Шукарев А. Н.
- Борисов Н. Д., Метод расчета рентгеновских спектрограм. 84.
- Будников П. П. и Беловодский В. В. О применении украинских трепелов в цементной и огнеупорной промышленности. (103).
- Будников П. П. и Дорофеев В. М. К вопросу об использовании отходов получаемых при производстве глинозема из каолина. (185).
- Будников П. П. та Гулінова Л. Криворізькі жувелі та використання їх у виробництві жувельного порцелянд-цементу. (205)
- Будницкий В. Л., см. Гулинов В. Г.
- Валашко Н. А. и Косенко К. Г. О действии хлора на ацетилен и получение тетрахлорэтана и трихлорэтилена. 12.
- Васильева Е. В., див. Тананав Н. А.
- Велешинец А. Д., см. Телетов И. С.
- Вишневский Н. А., см. Горштейн Г. И.
- Горштейн Г. И., Хаит Л. М. Вишневский Н. А. и Дрофань А. И. Предварительные технико-экономические расчеты по производству суперфосфата и фосфоритной муки на Украине из разного рода фосфатного сырья. (130).
- Горштейн Г. И. і Вишневський А. Н. Попередні техно-економічні обчислення виробництва амоній-сульфату із гіпсу. (156).
- Гулінов В. Г. і Будницкий В. Л. Нитроокраситель из метафенилендаминсульфокислоты и динитрохлорбензола. (9).
- Гулінов В. Г. Нітробарвник із аміно-феноль-сульфокислоти та динітрохлорбензолю. (5).
- Новий нітробарвник із 1-аміно 8-фтол-3-6-дисульфокислоти та динітрохлорбензолю. (57). Нітробарвник із аміносаліцилятової кислоти. (59).
- Нітробарвники із сульфокислот бета-нафтильаміну та динітрохлорбензолю. (61). Про добування 1-нафтиламін-2-4-дисульфокислоти. (64). Чорний азотобарвник із 1-нафтиламін-2,4-дисульфокислоти. (69). Нітробарвники із сульфокислот альфанафтиламіну та динітрохлорбензолю. (71). Про добування кристалічного фіялкового барвнику через безпосереднє діяння хлорпкірину на диметильанілін. (75). Чорний моноазотобарвник на шерсть. (101). Нітробарвник із бензидину та динітрохлорбензолю. (183) Нітробарвник із 2-аміно-8-нафтоль-6-сульфокислоти та динітро-хлорбензолю. (184). Про добування 1-нітлозо-2-нафтоль-3-карбонової кислоти. (197). Спосіб готувати оливковий та зелений сірчистий барвник на зразок Італійської зелені із мідь та алюміній нітрозоеполятів. (198).
- Гулинов В. Г. и Данилевская Л. В. Новый нитроокраситель из нафтионовой кислоты и динитрохлорбензола. (189). Нитроокрасители из сульфокислот диаминофенилбетафениламина. (192). Нитроокраситель из диаминофенилокси-нафтиламин-сульфокислоты и динитрохлорбензола. (195).
- Гулінова Л., див. Будников П. П.
- Гуревич С. М., см. Телетов И. С.
- Данилевская Л. В., см. Гулинов В. Г.
- Дашевський М. М., див. Кіпріанов А. І.
- Дмитренко Г. И., см. Телетов И. С.
- Дорофеев В. М., см. Будников П. П.
- Дрофань А. И., см. Горштейн Г. И.
- Ешк П. А. Розчинність Sb_2S_3 та SnS_2 в амоніяку та амоній-карбонаті 105.
- Кіпріанов А. І. та Дашевський М. М. Використання бензолівих поліхлоридів в синтезі барвників. III. II-хлорфеноль із II-дихлорбензолю (79).
- Кіпріанов А. І. Кіпріанов Г. І. та Дашевський М. М. Використання поліхлоридів бензолівих в синтезі барвників. IV. II-амімофеноль із II-хлорфенолю (87).

Кіпріанов Г. І., див Кіпріанов А. І.
Кіпріанов А. І. и Сыч Е. Д.
Использование полихлоридов бен-
зола в синтезе красителей. V.
Пирокатехин из полихлоридов бен-
зола. (94).

Коваль П. З. з участю Ясно-
городського І. З. й Алек-
сандровича З. Л. Дослідження
декантування й фільтрування з по-
дальшим відмиванням шляму при
одержанні амоній-сульфату з арте-
мівського гіпсу. 169.

Косенко К. Г., см. Валяшко Н. А.
Красовський Н. Про вибухи
підчас роботи із етеровими витягами.
98.

Куснер. Взаємодіяння цикло-
гексеноксида з піперазином та піпе-
ридином. 179.

Куснер Т. С. Взаимодействие
оксида циклогексена с пиперазином
и пиперидином. 184.

Ладыгина Л. В., см. Тронов Б. В.
Малков А. К вопросу о влия-
нии железа на спирговое брожение
при доступе воздуха. 75.

Мах Г. М. і Хаджинов В. М.
Гідрогенізація гетероциклічних спо-
лук. (32).

Михальчишин Г. Т. Порів-
няння, метод визначити сірку в ча-
вуні та сталі. (213).

Найман Ф. В., см. Телетов И. С.
Некріч М. І. Очищення розсолу
для содово-амоніакових заводів. (17).
Панасюк В. І. Реактив на виз-
начення кисню. 94.

Панасюк В. І. та Писаренко
І. Про пришвидчену методу аналі-
зувати скло та сироні матеріали
у склівництві (1).

Писаренко І., див. Панасюк В. І.
Полов А. Н. Гідрування нафта-
ліну (41).

Починок Х. Н., см. Тананаев Н. А.
Ракузин М. А. Об исключитель-
ной склонности пона-натрия к обра-
зованию гидратов и ее значении для
теории и связи кристаллизационной
воды. 65.

Рогачева И. А., см. Телетов И. С.
Рудницький З. Кольорова ре-
акція на SO_2 . 226.

Савченко П. С., см. Тананаев Н. А.
Сенюта Н., див. Уразовський С.
Сергієнко П. С. Про пайкове
визначення калію через оливовамісні
комплексні сполуки. 36.

Сыч Е. Д., см. Киприанов А. И.
Тананаев Н. А. і Починок
Х. Н. Нарізні відкриття аніонів арсе-
натової, фосфатової та арсенітової
кислоти. 42.

Тананаев Н. А. і Васильєва
Є. В. Крапельна метода приблизно
визначити пайки золота. 50.

Тананаев Н. А. и Савченко
П. С. Весовое определение фосфа-
тона с точки зрения Gr осадка
 $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$. 203.

Телетов И. С. і Фараш'ян С. П.
з участю Ф. В. Найман. Добу-
вання суперфосфатів з сумішей ви-
соковідсоткових подільських фосфо-
ритів і хібіньських апатитових конче-
нтратів з українськими низковідсот-
ковими фосфоритами. 113.

Телетов И. С., Велешинец
А. Д. при участі С. М. Гуре-
вич, Дмитренко Г. И. и Рoga-
чева И. А. Получение сульфат-ам-
мония из артемовского гипса дей-
ствием на него раствора углекислого
аммония. 141.

Тронов Б. В. и Ладыгина
Л. В. О механизме нитрования бен-
зола. 55.

Уразовський С. і Сенюта
Н. Нова метода визначати дина-
мічну активність адсорбенту. 228.

Уразовський С. і Сенюта Н.
Новый метод определения динами-
ческой активности адсорбента. 234.

Фараш'ян С. П., див. Телетов И. С.
Фараш'ян С. П. і Цекінов-
ська Р. М. Лабораторні досліди до-
бування суперфосфату із щигровсь-
ких фосфоритів та їх суміші з по-
дільськими фосфоритами і апатито-
вими концентратами. 139.

Хаджинов В. Н., див. Мах Г. М.
Хзіт Л. М. Завольські досліди до-
бування суперфосфату з кролевсь-
ких фосфоритів і їх суміші з поділь-
ськими фосфоритами. (115).

Хаит Л. М., см. Горштейн Г. И.
Цекіновська Р. М., див. Фа-
раш'ян С. П.

Шуб Н. С. Нарізні реакції на
сульфіти та тіосульфати та переві-
рення чутливості нарізних реакцій
на сульфіді та сульфати. 189.

Щукарев А. Н. та Бондаре-
ва М. В. Швидкість розчинення CO_2
та NH_3 в воді та водних розчинах. І.
Ясногородський І. З., див.
Коваль П. З.

ПРЕДМЕТОВИЙ ПОКАЗЧИК

(Цифри в дужках зазначають сторінки науково-технічної частини, а цифри без дужок — сторінки наукової частини)

Адсорбент, нова метода визначати динамічну активність його С. Уразовський і Н. Сенюта. 228

Аміно-саліцилятова кислота, нітробарвник із неї В. Г. Гулінов. (53).

Аміно-фенольсульфокислота, нітробарвник із неї та динітрохлорбензолу В. Г. Гулінов. (5).

Амоній сульфат, дослідження декантування й фільтрування з подальшим відмиванням шляму при одержанні його з артемівського гіпсу. П. З. Коваль з участю І. З. Ясногородського і З. Л. Александровича. 169.

Арсенітова кислота. Нарізні відкриття аніонів арсенатової, фосфатової та арсенітової кислоти. Н. А. Тананазев і Х. Н. Починок. 42.

Арсенітова кислота. Нарізні відкриття аніонів арсенатової, фосфатової та арсенітової кислоти. Н. А. Тананазев і Х. Н. Починок. 42.

Ацетилен, о действии хлора на него и получение тетрахлорэтана и трихлорэтилена. Н. А. Валяшко и К. Г. Косенко. 12.

Бензин, нітробарвник із нього та динітрохлорбензолу В. Г. Гулінов. (1*3).

Бензол, о механизме нитрования его. Б. В. Тронов и Л. В. Ладыгина. 55.

Гідрогенізація гетероциклічних сполук. Г. М. Мах і В. Н. Хаджинов. (32).

Глинозем, к вопросу об использовании отходов, получаемых при его производстве из каолина. П. П. Будников и В. Н. Дорофеев. (185).

Диаминофениллоксинафтиламинсульфокислота, нітрокраситель із нею та динітрохлорбензола. В. Г. Гулінов і Л. В. Данилевская. (195).

Етерові вибухи, про вибухи під час роботи з ними. Н. Красовський. 98.

Жужелі криворізькі, використання їх у виробництві жужельного портланд-цементу. П. П. Будников та Л. Гулінова. (205).

Золото, крапельна метода приблизно визначити його пайки. Н. А. Тананазев і Є. В. Васильєва. 50.

Калій, про пайкове визначення його через оливомісні комплексові сполуки. П. Сергієнко. 36.

Кисень, реактив на визначення його. В. І. Панасюк. 94.

Кольорова реакція на SO₂. З. Рудницький. 226.

Натрій, об исключительной склонности иона его к образованию гидратов и ее значении для теории и связи кристаллизационной воды. М. А. Ракузин. 65.

Нафталін, гідрування його. А. М. Попов. (41).

Нафтионова кислота, новий нітрокраситель із нею та динітрохлорбензола. В. Г. Гулінов і Л. В. Данилевская. (189).

Нітробарвник із 1-аміно-8-нафтоль-3-6-сульфокислоти та динітрохлорбензолу. В. Г. Гулінов. (57).

Оливковий сірчастий барвник, спосіб готувати його на зразок італійської зелені із мідь та алюміній нітрозфенолітів. В. Г. Гулінов. (198).

П-амінофеноль із П-хлорфенолю. А. І. Кіпріанов, Г. І. Кіпріанов та М. М. Дашевський. (87).

Парахлорфеноль із парадихлорбензолу А. І. Кіпріанов та М. М. Дашевський. (79).

Пирокатехин із полихлоридов бензола. А. И. Киприанов и Е. Д. Сыч. (94).

Рентгеновские спектрограммы, метод расчета их. Н. Д. Борисов. 84.

Розчинність Sb₂S₃ та SnS₂ в амоніяку та амоній карбонаті. П. А. Еп'ік. 105.

Розсол, очищення його для содово-амоніякових заводів. М. І. Некрич. (17).

Сірка, порівняння метод визначити її в чавуні та склі. Г. Т. Михальчишин. (213).

Скло, про пришвидчену методу, аналізувати його та сирові матеріали у склівництві. В. І. Панасюк та І. Писаренко. (1).

Спиртовое брожение, к вопросу о влиянии железа на него при доступе воздуха. А. Малков. 75.

Сульфат-амонія, получение его из гипса, действием на него раствора

углекислого аммония. И. С. Телетов, А. Д. Велешинец при участии С. М. Гуревич, Г. И. Дмитренко и И. А. Рогачева. 141.

Сульфіти, нарізні реакції на них та тосульфати та перевірення чутливостей нарізних реакцій на сульфіді та сульфати. Н. С. Шуб. 189.

Сульфокислоти бетанафтильаміну, нітробарвники із них та динітрохлорбензолу. В. Г. Гулінов. (61)

Сульфокислоти альфанафтильаміну, нітробарвники із них та динітрохлорбензолу. В. Г. Гулінов. (71).

Сульфокислоти діамінофенілбетанафтиламіна, нітрокрасители із них. В. Г. Гулінов и Л. В. Данилевская. (192).

Суперфосфати, добування їх із сумішей високовідсоткових подільських фосфоритів і хибинських апатитових концентратів з українськими низковідсотковими фосфоритами. І. С. Телетов і С. П. Фарашийан з участю Ф. В. Найман. 113.

Суперфосфати, лабораторні досліди добування їх з щигровських фосфоритів та їх суміші з подільськими фосфоритами й апатитовими концентратами. С. П. Фарашийан і Р. М. Цекіновська. 139.

Суперфосфат, заводські досліди добування його з кролевських фосфоритів і із їх сумішей з подільськими фосфоритами. Л. М. Хаїт. (115).

Трепела українские, о применении их в цементной и огнеупорной промышленности. П. А. Будников и В. Е. Беловодский. (103).

Фіялковий кристалічний барвник, про добування його через безпосереднє діяння хлорпікрину на диметильанілін. В. Г. Гулінов. (75).

Фосфатова кислота, нарізне відкриття аніонів її, асренатової та арсенітової кислоти. Н. А. Тананазев і Х. Н. Починок. 42.

Фосфат-ион, весовое определение его с точки зрения Lp осадка $\text{MgAmOP}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Н. А. Тананазев и П. С. Савченко. 203

Циклогексен, взаимодействие окислителя с пиперазином и пиперидином. Т. С. Куснер. 179.

Чорний азото-барвник із 1-нафтильаміном - 2,4-дисульфокислоти. В. Г. Гулінов. (69).

Чорний моноазотобарвник на шерсть. В. Г. Гулінов. (101).

Швидкість розчинення CO_2NH_2 в воді та водних розчинах. А. Н. Щукарев та Н. В. Бондарева. 1.

Відповід. редактор Н. А. Валяшук.
Техкер Подольський Ш. І.

Здано до друку 9/XII—32 р. Підписано до друку 28/1—33 р. Папір А1 62x94 см 36 кгр. Паперових аркушів в 1 прим. 3½. Тираж 1000. В одному паперовому аркуші 104 т. знаків.

INHALTSVERZEICHNIS

Band VII, Heft 4

Wissenschaftliche, Abteilung

	Seite
Kussner, T. S.—Gegenseitige Einwirkung von Zylohexen-Oxyd mit Piperasin und Piperidin	179
Schub, N. S.—Einzelne Reaktionen auf Sulfite und Thiosulfate und Prüfung der Empfindsamkeiten einzelner Reaktionen auf Sulfide und Sulfate	189
Tananajew N. A. und Sawtschenko P. S.—Gravimetrische Bestimmung des Phosphat-Ions vom Standpunkte Lp des Niederschlags $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$	203
Rudnitzky S.—Farbige Reaktion auf SO_2	226
Urasowsky S. und Senjut N.—Neue Methode der Bestimmung dynamischer Aktivität des Adsorbenten	228

Wissenschaftlich — technischer Abteilung

Gulinow W. G.—Nitrofarbstoff aus Bensidin und Dinitrochlorbenzol	183
Gulinow W. G.—Nitrofarbstoff aus 2-amino-8-naphtol-6-Sulfosäure und Dinitrochlorbenzol	184
Budnikow P. P. und Dorofejew W. M.—Zur Frage der Ausnutzung von Abgängen, welche bei der Erzeugung von Tonerde aus Kaolin erhalten werden	185
Gulinow W. G. und Danilewskaja L. W.—Neuer Nitrofarbstoff aus Naphtionsäure und Dinitrochlorbenzol	189
Gulinow W. G. und Danilewskaja L. W.—Nitrofarbstoffe aus Sulfosäuren des Diaminophenylbetanaphthylamins	192
Gulinow W. G. und Danilewskaja L. W.—Nitrofarbstoff aus Diaminophenylloxynaphtylaminsulfosäure und Dinitrochlorbenzol	195
Gulinow W. G.—Über Gewinnung der 1-nitroso-2-naphtol-3-carbonsäure	197
Gulinow W. G.—Verfahren zur Herstellung von olivenfarbenem und grünem Schwefelfarbstoff nach dem Muster von Italschgrün aus Kupper- und Aluminiumnitrosophenolaten	198
Budnikow P. P. und Gulinowa L.—Die Schlacken von Kriwoj Rog und ihre Ausnutzung in der Fabrikation des Schlacken-Portlandzementes	205
Michaltschitschin G. T.—Vergleich der Methoden der Bestimmung von Schwefel im Gusseisen und Stahl	213

- Передплата на рік 5 крб.

Ціна окрем. прим. 2 крб.

О Б'Я В А.

ВІДКРИТО ПЕРЕДПЛАТУ НА
„УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ“

на 1933 рік.

ЖУРНАЛ В 1933 Р. ВИХОДИТЬ VIII ТОМОМ
В КІЛЬКОСТІ 4-х КНИГ.

Журнал має наукову та науково-технічну частини, де друкується оригівальні експериментальні науково-дослідні роботи, як з теоретичної, так і з прикладної хемії.

ПЕРЕДПЛАТА НА РІК 8 КАРБ., НА ПІВРОКУ 4 КАРБ.

Передплату можна надсилати до В-ва „ГОСПОДАРСТВО УКРАЇНИ“: м. Харків, Держпром, 6-й під'їзд, 5-й поверх та через пошту.

ОБ'ЯВЛЕНІЕ.

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА НА
„УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ“

на 1933 год.

ЖУРНАЛ В 1933 Г. ВИХОДИТЬ VIII ТОМОМ
В КОЛИЧЕСТВЕ 4-х КНИГ.

Журнал имеет научную и научно-техническую части, где печатаются оригинальные экспериментальные научно-исследовательские работы по теоретической и прикладной химии.

ПОДПИСКА НА ГОД 8 РУБ., НА ПОЛГОДА 4 РУБ.

Подписку можно направлять в Издательство „ГОСПОДАРСТВО УКРАЇНИ“: г. Харьков, Госпром, 6-й под'їзд, 5-й этаж, и через почту.

**ВИДАННЯ КОМІТЕТУ ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА
ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР**

АДРЕСА РЕДАКЦІЇ: ХАРКІВ, ДЕРЖПРОМ, 7 ПІД'ЇЗД. КОМІТЕТ ХЕМІЗАЦІЇ
НАРОДНОГО ГОСПОДАРСТВА ПРИ ДЕРЖПЛЯНІ УСРР

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

П. П. Будніков, Н. А. Валяшко, О. Й.
Гундер, К. А. Красуський, Б. І.
Орлов, П. І. Петренко-Критченко,
Л. В. Писаржевський, В. А. Плат-
ників, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів.
Відповід. редактор Н. А. Валяшко.

Том VIII

ВИДАННЯ КОМІТЕТУ
ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО
ГОСПОДАРСТВА ПРИ
ДЕРЖПЛАНИ УСРСР

ХАРКІВ

1933

Digitized by Google

ПОКАЖЧИК АВТОРІВ

Аблецова. Т. А., див. Родионов В. М.

Амитин Б. З., див. Хотинський Є. С.
Айзенберг Л. Н., див. Беренштейн Ф. Я.

Бабкін М. П. Про застосування реакції Крума—Фольгарда як нарізної реакції на йон-мангану, 179.

Безуглий Д. В. и Игнатенко Ф. А. Окисляемость аммиачной селитры и ее устранение, 242.

Бессонов А. Ф. Упрощенные формулы при испытаниях топлива, 267.

Беренштейн Ф. Я. та Айзенберг Л. Н. До питання про вплив цукрів на дисоціацію боратової кислоти, 307.

Богомолов В. Я., див. Хотинський Є. С.

Бродович К. И., див. Хармадар'ян М. О.

Будников П. П. и Гулинова Л. Г. Разбавленный меловой портландцемент, 422.

Будников В. П. Кислотоупорные керамические изделия и высококачественная огнеупорная продукция из глины Дружковского месторождения, 260.

Бурак А. Е., див. Хармадар'ян М. О.

Галькевич Г. М. Визначення сульфит-ангідриду в продуктах плодочового виробництва, 430.

Гулінов В. Г. та Порт А. Ф. Про добування метанітроанліну, 203.

Гулінова Л. В., див. Будніков П. П.

Дахнюк Г. Д., див. Хармадар'ян М. О.

Діброва А. Молекулярна будова та властивості гомеоплярних сполучень, 171.

Егоров М. А. Опыты с приготовлением искусственного навоза, 270.

Єфременко Т. І. Перетворення хемічних елементів, 182.

Животинський П. Б. і Машовець А. П. Каталітичний розклад амальгами натрію. II, 366. Див. Машовець А. П.

Игнатенко Ф. А., див. Безуглий Д. В.

Комаровський А. С., Тюльпіна А. Ф. та Фішер Г. Б. Визначення вмісту йоду в водоростях Чорного моря, 151.

Копеліович Е. Л., див. Хармадар'ян М. О.

Корнієнко Д. А., див. Хотинський Є. С.

Кульберг Л. М. Крапельна реакція на кобальт, 133. Новий метод подільного відкриття цинку, 190.

Кульберг Л. М. і Семенов Ю. А. Новий метод ідентифікації срібло-ціаніду та срібло-тіоціанату, 168.

Левицкая О. Ф. и Попов М. Г. Меднение и никелирование алюминия, 381.

Лопатко Э. К. и Савинаев А. М. Окисление сернистого газа нитрозой в жидкой фазе, 398.

Марков В. К. Виральна здатність силикажелів, осаджених разом з солями металів, 16. Про вплив дозування вихідних матеріалів на активність алюміній-гідроксиду, 34. О впливнні дозировки вихідних матеріалів на активність гідроксиду алюмінію (реферат), 35. Див. Хармадар'ян М. О.

Марченко Г. В., див. Хармадар'ян М. О.

Машовець А. П. і Животинський П. Б. Каталітичний розклад амальгами натрію. III, 372. Див. Животинський П. Б.

Носалевич И. М. К вопросу об омыляемости водных растворов щелочных цианидов при выпаривании, 226.

Опоцький В. Ф. і Фішер Г. Б. Добування йоду з чорноморської флорифори, 212.

Опоцький В. Ф., Фішер Г. Б. та Тюльпіна А. Ф. Сухий перетві чорноморської флорифори. I, 237.

Пасечник С. Я., див. Рабинович М. А.

Первушин Б. И., див. Хармадар'ян М. О.

Петров А. В. Заводські спроби оживити крохмаль, щоб пришвидшити осадження шлямю, 89. Заводские опыты по применению крахмала для осаднения шламма в известковом методе, (реферат), 94.

Попова М. Г., див. Левицька О. Ф. Порт А. Ф., див. Гулінов В. Г. Приходько Г. В. К вопросу о совместном получении серной и соляной кислот, 66. Див. Хармадарьян М. О.

Рабинович М. А. и Пасечник С. Я. О рассеянии электрического тока в электролитах, 127. Див. Фокин А. С.

Родионов В. М. и Аблецова Т. А. К характеристике опиновой и гемипиновой кислот, 316 Меркурирование гемипиновой кислоты, 322.

Савинаев А. М., див. Лопатто Э. К. Семенцов А. Новый случай молекулярной асимметрии, 193.

Семенцов Ю. А., див. Кульберг Л. М.

Сивопляс Л. I. Полива без олива в кустарному гончарському виробництві, 104. Бессвинцовая глазурь в кустарно-гончарном производстве (реферат), 109. Див. Хармадарьян М. О.

Тюльпина А. Ф., див. Комаровський А. С. та Опочкый В. Ф.

Уразовський С. С. та Щербак М. М. Про сорбційну здатність глин в зв'язку з їхньою структурою, 155.

Фішер Г. Б., див. Комаровський А. С. та Опочкый В. Ф.

Фокин А. С. та Рабинович М. А. Каталітичний розклад амальгами натрію, I, 355.

Хаджинов В. Н. Изомеризация декалина, 333.

Хармадарьян М. О. та Марков В. К. Влияние реакции сероводнича підчас коагуляції на структуру силікагеля, I. Влияние реакции среды в момент коагуляции на структуру силикагеля, (реферат), 14.

Хармадарьян М. О. та Копеліович Е. О. Про абсорбцію пари (бензолу) з повітря на лужних, нейтральних та кислих силікагелях, 21.

К вопросу об адсорбции пара (бензола) из воздуха щелочными, нейтральными и кислыми силикагелями (реферат), 32.

Хармадарьян М. О. и Дахнюк Г. Д. Платиновый катализатор на силикагеле, 36.

Хармадарьян М. О. и Перушин Б. И. О некоторых явлениях при движении одного из электродов в электролите и электрокинетический потенциал, 44.

Хармадарьян М. О. и Бродович К. И. Ванадиевые катализаторы в сернокислотном производстве, 49. Марганец, как катализатор в сернокислотном производстве, 58. Добування барій-хлориду через діяння хлору на барій-сульфід, 110. Добування барій-хлориду через діяння хлору на барій-сульфат (важкий скалинець), 116. Добування барій-хлориду через діяння газуватого водень-хлориду на барій-сульфат (важкий скалинець), 119. Действие ядов на контактную ванадиевую массу и борьба с ними, 413.

Хармадарьян М. О. та Приходько Г. В. Каталітичне добування хлору із хлоридної кислоти, 68.

Хармадарьян М. О., Копеліович Е. Л. и Бурак А. Е. Сухая регенерация серы из сероводорода, 72.

Хармадарьян М. О. и Марченко Г. В. Получение феррита натрия по способу Левига, I, 95.

Хармадарьян М. О. та Сивопляс Л. I. Консервования полотна на фильтр-пресі, 125. Консервование полотна для фильтро-прессов (реферат), 126.

Хаскес И. З., див. Хотинский Е. С. Хотинский Е. С., Амитин Б. З. и Хаскес И. З. О скорости и пределе реакции образования бензанилида при взаимодействии бензойной кислоты и анилина, 196

Хотинський Е. С., Амитин Б. С. та Корвієнко Д. А. Утворення піролу й карбопіроламіду з солей амонію слизової та мукамінової кислот, 297.

Хотинський Е. С. і Богомолов В. Я. Перегін слизовоамонійної солі, 304. Одновременное определение зоды и серы в угле, 386. Определение железа в техническом нигрозиине, 393.

Чаленко I. I. Рентгенографія рідин. II. Дифракція рентгенового проміння в сумішах аліл-гірчичвої олії та метил-аніліну, 140.

Шипов — Получение анилина и ароматических аминов контактным путем, 347.

Щербак М. М., див. Уразовський С. С.

ПРЕДМЕТОВИЙ ПОКАЖЧИК

Адсорбція пари (бензолу) з повітря на лужних, нейтральних та кислих силікагелях, 21.

Адсорбція пара (бензола) из воздуха щелочными, нейтральными и кислыми силикагелями (реферат), 32.

Алюміній-гідроксид (про вплив дозування вихідних матеріалів на активність його), 34.

Алюміній (меднення та нікелювання його), 381.

Амальгама натрію (каталітичний розклад II, I частина, 355; II частина, 366; III частина, 372).

Амміачная селитра (окисляемость и ее устранение) 242.

Анилин и ароматические амины (получение их контактным путем), 347.

Асимметрия молекулярная (новый случай), 193.

Барій-хлорид (добування його через діяння хлору на барій-сульфід), 110; (—на барій-сульфат), 116; (—добування його через діяння газуватого водень-хлориду на барій-сульфат), 119.

Бензанилід (о скорости и пределе реакции образования его при взаимодействии бензойной кислоты и анилина), 196.

Боратова кислота (вплив цукрів на дисоціацію її), 307.

Ванадиевая контактная масса (действие ядов и борьба с ними), 413.

Вбиральна здатність силікажелів, осаджених разом із солями металів, 16.

Водорості Чорного моря (визначення вмісту йоду в них), 151.

Гемпиновая и опиановая кислоты (их характеристика), 316.

Гемпиновая кислота (меркурирование ее), 322.

Глазурь бесшвицовая в кустарно-гончарном производстве, (реферат), 109.

Глины (про сорбційну здатність їх в зв'язку з їхньою структурою), 155.

Гомеополарні сполучення (молекулярна будова та властивості їх), 171.

Декалин (изомеризация его), 333.

Железо (определение его в техническом нигрозице), 393.

Заводські спроби вживати крохмаль, щоби пришвидшити осадження шляму, 89.

Заводские опыты по применению крахмала для осаждения шлама в известковом методе (реферат), 94.

Зола (одновременное определение золы и серы в угле), 386.

Идентификация серебро-цианиду та срібло-тіоціанату (нова метода), 168.

Йод (визначення вмісту його в водоростях Чорного моря), 151.

Йод (добування його з чорноморської філофори), 212.

Карбопіроламід (утворення піролу й карбопіроламиду з солей амонію слизової та мукамінової кислот), 297.

Катализаторы ванадиевые в серно-кислотном производстве, 49.

Кислотоупорные керамические изделия и высококачественная огнеупорная продукция из глины Дружковского месторождения, 260.

Кобальт (крапельна реакція), 133.

Консервования полотна на фильтр-прессе, 125.

Консервирование полотна для фильтро-прессов (реферат), 126.

Крахмал (заводские опыты по применению его для осаждения шлама в известковом методе), 94.

Манган-йон (про застосування реакції Крума-Фольгарда як нарізної реакції на йон-мангану), 179.

Марганец, как катализатор в серно-кислотном производстве, 58.

Метанітроаванілін (добування його), 203.

Навоз искусственный (опыты приготовления его), 270.

Опиановая и гемпиновая кислоты (их характеристика), 316.

Пірол і карбопіроламід (утворення їх із солей амонію слизової та мукамінової кислот), 297.

Платиновый катализатор на силикагеле, 36.

Поливо без олива в кустарному гончарському виробництві, 104.

Портланд-цемент (разбавленный меловой), 422.

Рентгенографія рідин, 140.

Сера (сухая регенерация ее из сероводорода), 72.

Сера (одновременное определение золы и серы в угле), 386.

Серная кислота (к вопросу о совместном получении ее из соляной кислоты), 66.

Сернистый газ (окисление его нитрозой в жидкой фазе), 398.

Сероводород (сухая регенерация серы из него), 72.

Силікагель (вплив реакції середовища підчас коагуляції на структуру його), 1.

Силікагель (влияние реакции среды в момент коагуляции на структуру его), 14.

Силікагелі (вбиральна здатність їх, осаджених разом з солями металів), 16.

Слизевоамонійна сіль (перегін II), 304.

Соляная кислота (к вопросу о совместном получении ее из серной кислоты), 66.

Сорбційна здатність глини в зв'язку з їхньою структурою), 155.

Срібло-ціанід та срібло-тіоціанат (нова метода ідентифікації їх), 168.

Сульфит-ангідрид (визначення його в продуктах плодоовочевого виробництва), 430.

Топливо (упрощенные формулы при испытаньях его), 267.

Уголь (одновременное определение зола и серы в нем), 386.

Феррит натрія (получение его по способу Левига), 95.

Філофора чорноморська (сухий перегін), 237.

Хемічні елементи (перетворення їх), 182.

Хлор (каталітичне добування його з хлоридної кислоти), 68.

Ціаніди щелочные (к вопросу об омыляемости водных растворов их при выпаривании), 226.

Цинк (новый метод дробного відкриття його), 190.

Цукри (до питання про вплив їх на дисоціацію боратової кислоти), 307.

Електрический ток (о рассеянии его в электролитах), 127.

Явлення при русовненні одного из электродов в электролите и электрокинетический потенциал, 44.

Яды (действие их на контактную ванадиевую массу и борьба с ними), 413.

27. Каталітичний розклад амальгами натрію. Ш. А. П. Машовець і П. Б. Животинський.	372
28. Меднение и никкелирование алюминия. О. Ф. Левицкая и М. Г. Попова.	381
29. Одновременное определение золы и серы в угле. Е. С. Хотинский и В. Я. Богомолов.	386
30. Определение железа в техническом нигрозине. Е. С. Хотинский и В. Я. Богомолов.	393
31. Окисление сернистого газа нитрозой в жидкой фазе. Э. К. Лопатто и А. М. Савинаев.	398
32. Действие ядов на контактную ванадиевую массу и борьба с ними. М. О. Хармадарьян и К. И. Бродович.	413
33. Разбавленный меловой портланд-цемент. П. П. Будников и Л. Г. Гулинова.	422
34. Визначення сульфит-ангідриду в продуктах плодоовочевого виробництва. Г. М. Галькевич.	430

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Н. А. Валяшко, К. А. Красуський,
Є. І. Орлов, П. І. Петренко-Критченко,
Л. В. Писаржевський, В. А. Плот-
ників, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів

Том VIII ≡ Книга 1

ВИДАННЯ КОМІТЕТУ
ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО
ГОСПОДАРСТВА ПРИ
ДЕРЖПЛАНІ УСРР

ХАРКІВ

1933

ЗМІСТ

т. VIII, книга 1.

Наукова частина.

	Стор
М. О. Хармадар'ян та В. К. Марков.—Вплив реакції середовища під час коагуляції на структуру силікагелю	1
М. О. Хармадар'ян та В. К. Марков.—Влияние реакции среды в момент коагуляции на структуру силикагеля (реферат)	14
В. К. Марков.—Вбиральна здатність силікажелів, осаджених разом із солями металів	16
М. О. Хармадар'ян та Є. Л. Копеліович.—Про адсорбцію пари (бензолу) з повітря на лужних, нейтральних та кислих силікагелях	21
М. О. Хармадар'ян та Є. Л. Копеліович.—К вопросу об адсорбции пара (бензола) из воздуха щелочными, нейтральными и кислыми силикагелями (реферат)	32
В. К. Марков.— Про вплив дозування вихідних матеріалів на активність алюміній-гідроксиду	34
В. К. Марков. О влиянии дозировки исходных материалов на активность гидроокиси алюминия (реферат)	35
М. О. Хармадар'ян та Г. Д. Дахнюк.—Платиновый катализатор на силікагеле	36
М. О. Хармадар'ян та Б. И. Первушин.—О некоторых явлениях при движении одного из электродов в электролите и электро-кинетический потенциал	44

Науково-технічна частина

М. О. Хармадар'ян та К. И. Бродович.—Ванадиевые катализаторы в сернокислотном производстве	49
М. О. Хармадар'ян та К. И. Бродович.—Марганец, как катализатор в сернокислотном производстве	58
Г. В. Приходько.—К вопросу о совместном получении серной и соляной кислоты	66
М. О. Хармадар'ян та Г. В. Приходько.—Каталітичне добування хлору із хлоридної кислоти	68
М. О. Хармадар'ян, Є. Л. Копеліович та А. Е. Бурак.—Сухая регенерация серы из сероводорода	72
А. В. Петров.—Заводські спроби вживати крохмаль, щоби пришвидшити осадження шлямю	89
А. В. Петров.—Заводские опыты по применению крахмала для осаждения шлама в известковом методе (реферат)	94
М. О. Хармадар'ян та Г. В. Марченко.—Получение феррита натрия по способу Левига. I.	95
Л. І. Сивопляс.—Полива без олива в кустарному ганчарському виробництві	104
Л. И. Сивопляс.—Безсвинцовая глазурь в кустарно-гончарном производстве (реферат)	109
М. О. Хармадар'ян та К. І. Бродович.—Добування барій-хлориду через діяння хлору на барій-сульфід	110
М. О. Хармадар'ян та К. І. Бродович.—Добування барій-хлориду через діяння хлору на барій-сульфат (важкий скалинець)	116
М. О. Хармадар'ян та К. І. Бродович.—Добування барій-хлориду через діяння газуватого водень-хлориду на барій-сульфат (важкий скалинець)	119
М. О. Хармадар'ян та Л. І. Сивопляс.—Консервування полотна на фільтер-пресі	125
М. О. Хармадар'ян та Л. И. Сивопляс.—Консервирование полотна на фильтро-прессов (реферат)	126
М. А. Рабинович та С. Я. Пасечник.—О рассеянии электрического тока в электролитах	127

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VIII

1933 рік



ВПЛИВ РЕАКЦІЇ СЕРЕДОВИЩА ПІД ЧАС КОАГУЛЯЦІЇ НА СТРУКТУРУ СИЛІКАЖЕЛЮ

Повідомлення 1

М. О. Хармадар'ян та В. К. Марков

(Український інститут прикладної фізико-хемії, Лябораторія каталізи та не
органічних колоїдів)

Частина загальна

У попередній нашій роботі¹ доведено, що реакція розчину натрій-силікату під момент коагуляції має вирішне значення в утворенні сумарної поруватости желю силікатової кислоти.

Перевіривши активність силікажелів, виявлено, що коли вбирано паруваті речовини, то величина сорбційної здатности силікажелів більшала в бік лужних силікажелів. Це пояснюємо тим, що у випадку коагуляції в лужнім середовищі незреагований залишковий натрій-силікат виповнює структурні порожнини силікажелю, і під час відмивання його легко вибирає промивна вода — тоді лишається сила-силенна пор з вільними проходями. Інша справа з кислим силікажем, осадженим надвишком кислоти: тут увесь натрій-силікат зреагував, і через те у поротворенні може брати участь тільки натрійна сіль, що утворюється, як продукт реакції натрій-силікату з кислотою.

В цій роботі ми хочемо потвердити новим експериментальним матеріалом наші дані про силікажелі, виготовлені в різних середовищах, та виявити ті структурні особливості, що їх набувають наші желі,—як до реакції коагуляції. Крім цього,

¹ Хармадар'ян и Копелиович. Получение активного силикагеля. Ж. Хим. Пром. № 24, 1484 (1930), № 7 (1932)

користаючи з метод глибокої аналізи, маємо довести, що реакція середовища спричинює не тільки різницю у поруватості продуктів, але позначається й на дрібній структурі силікажелю, як чинник упорядження структурних елементів цієї речовини.

Експериментальна частина

Розчин рідкого скла 13° Вé, дуже розмішуючи механічною мішалкою, осаджували надмірною, недостатньою або еквівалентною пайкою кислоти. Після цього, коли наставала синереза, декантували гарячою водою, поки зовсім зникла реакція на аніон даної кислоти. Добуті силікажелі висушували в сушарці, спочатку в температурі 60°—70°, а потім у 110°—120°. Сорбційну силу продукту випробовували на бензолі, поки жель цілком насичувався його паром в ексикаторі зі сталою температурою. Крім того, в кислих або лужних та нейтральних силікажелях визначали „справжню“ питому вагу (без пор), „позірну“ питому вагу (з порами) та об'єм пор таким способом:

Відсіпку висушеного до сталої ваги силікажелю просичували водою і, злегка звільнивши її фільтрувальним папером від капель із поверхні, важили на точних терезах.

Щоб не було репання та щоб жель повніше проситити, цю процедуру зручно робити так: вмістити силікажелі у маленьку скляночку з поруватим дном і в ексикатор із водою; що з нього висмоковується повітря: коли досягали достатнього вакуума, ексикатор затопляли в ванну, нагріту до 60—70°. Вода в ексикаторі, опинившись в розріженій простороні, закипала, і силікажелі насичувався її паром. Через півгодини коротким поштовхом скляночку скидали в воду ексикатора, але так, щоб вона не перекинулася, а попливла, затопившись дном у воду. Вода, що проходить через порувате дно, остаточно просичує силікажелі.

Щоб більше було певности, наважку ще раз кип'ятили з водою, відділяючи з пор залишки повітря.

Визначивши цим способом вагу води, що сповняла пори силікажелю, його вмщали в налитий водою пікнометр з точним термометром. Коли температура води в пікнометрі доходила хатньої, її меніск уставляли до риси, і пікнометр важили. Знаючи об'єм пікнометра та вагу води в силікажелі, знаючи густість води з даною температурою, а також вагу сухого та просиченого силікажелю, не важко обчислити об'єм пор силікажелю, об'єм силікажелю без пор—отже й питомі ваги „позірну“ та „справжню“¹.

В таблиці 1-й наведено результати такого дослідження желів, осаджених різними пайками хлоридної кислоти.

¹ Дубинин. Физико-химические основы сорбционной техники, стор. 316—318 (1932).

Таблиця 1

Пайки вихідн. речовин на коагуляцію	Об'єм пор силікажелю	Позірна питома вага	Справжня питома вага	% статичної сорбції бензолом	Характеристика механічних властивостей
250 см ³ рідк. скла 13° Be' + 100 см ³ HCl 10% (кисл. силікат).	36,08	1,34	2,136	40	Твердий, прозорий склуватий
250 см ³ рідкого скла 13° Be' + 70 см ³ HCl 10% (невт. силік).	61,03	0,87	2,221	71,5	Менш твердий, прозорий склуватий
250 см ³ рідкого скла 13° Be' + 50 см ³ HCl 10% (лужн. силік).	72,2	0,68	2,291	86	Тьмяно-білий розсіпчастий

Як і слід було сподіватися на підставі попередніх даних про активність силікажелів, їхня поруватість змінюється цілком рівнобіжно із здатністю вбирати пару. Невеликий відхил від наведеної рівнобіжності в кислих, лужних та нейтральних силікажелях, може обумовити сорт вихідного продукту, спосіб промивання, сушіння та інші чинники.

Розглядаючи зміну „справжньої“ питомої ваги продукту як до пайки HCl, помічаємо, як це цілком ясно з таблиці 1-ї, що „справжня“ питома вага силікажелю більшає в напрямі до лужних желів. З цього факту постає думка про глибші зміни продукту, залежно від реакції середовища під час желетворення, і не без підстави з'являється припущення, що на момент коагуляції в лужнім середовищі коагульна субстанція далеко швидше може кристалічно впорядкуватися, ніж за обставин коагуляції в кислому середовищі.

Цих даних для структурної характеристики таких різних властивостями кислих, лужних та нейтральних силікажелів було б не досить, якби ми не зробили низки спроб дослідити пори з погляду прикметного, щоб вивчити радіуси капілярів, що беруть участь у сорбції газів та пари. Цей бік питання теоретично й методично розробив ще Зігмонді та його школа¹. Із недавніх робіт у цій галузі великого практичного й теоретичного значення ми відзначаємо статтю Рабіновича та Фортунатова² і прекрасну роботу Кубельки³.

Визначаючи радіус пор у сухих силікажелях, ми користувалися з формули Міньковського, що визначає поміж пруж-

¹ Kolloidchemie (1922), Zt. f. phys. Ch. 88, 191, (1914); Zt. anorg. Ch. 100, 1, (1914).

² М. А. Рабінович и М. С. Фортунатов „Приближенные измерения абсолютной величины пор“. Ж. Хим. Пром. 3, 689. (1928).

³ Кубелька. Kol. Zt. 5, 129 (1931).

ністю насиченої пари рідини в капілярах (повне змочування) та радіусом капіляра таку залежність¹.

$$r = \frac{2 \cdot T \cdot S_0}{\sigma P_0 \ln \frac{P_0}{P_1} - S_0 (P_0 - P_1)} \quad (I)$$

Де T — поверхневий натяг рідини,

σ — густість рідини,

P_0 — пружність пари над плоскою поверхнею,

P_1 — пружність пари над поверхнею меніска в капілярі,

S_0 — густість пари над плоскою поверхнею.

Що в наведеній формулі другий член знаменника проти першого малий, його відкидають, і формула стає така:

$$r = \frac{2 T S_0}{\sigma P_0 \ln \frac{P_0}{P_1}} \quad (II)$$

З цієї сурозмірности можна обчислити відсотковий уміст капілярів з певним радіусом у загальному об'ємі пор. Експериментально ми робили це так. Наважку силікажелю з певним об'ємом пор, просичену водою, зазначеним попереду способом зневоднювали послідовно в герметично закритих посудинах над розчинами сульфатової кислоти із заздальгідь відомими пружностями водяної пари. Наважка силікажелю перебувала в кожній посудині доти, поки зовсім переставала втрачати на вазі (точність до 4-го знака), цебто поки пружності пари над розчином та в капілярах урівноважувалися. З убутку в вазі силікажелю від однієї пружности пари до іншої можна висувати об'єм пор, що віддали рідину, а за пружностями пари обчислити радіуси капілярів, що припадають на дану пружність за взятою формулою.

Щоб зручніше обчислювати і, ґрунтуючись на тому, що вартості величин S_0 , σ та P_0 за даної температури є сталі, формулу

$$r = \frac{2 T \cdot S_0}{\sigma P_0 \ln \frac{P_0}{P_1}}$$

можна написати так:

$$r = \frac{K}{\ln \frac{P_0}{P_1}} \quad (III)$$

де

$$K = \frac{2 T S_0}{\sigma P_0 \cdot 2.303} \quad (IV)$$

¹ Уперше зв'язок поміж кривиною поверхні та пружностями пари визначив Томсон. Phil. Mag. 42, 448, (1871).

Дані на обчислення констант ми брали із таблиць Ландольта-Бернштайна. За нашої робітної температури $= 27^\circ$ визначено

$$T_{27^\circ} = 75.7 (1 - 0,002t_0) = 71,612 \text{ дин/см}^2$$

$$St_{27^\circ} = \frac{M \cdot P_0 \cdot 273}{P \cdot V(273 + t_0)} = \frac{18 \cdot 26,739 \cdot 273}{760 \cdot 22400 \cdot 300} = 2,573 \cdot 10^{-5}$$

$$P_{27^\circ} = 26,739 \cdot 13,529 \cdot 981,6 = 355100 \text{ дин/см}^2$$

$$\sigma_{27^\circ} = 0,999681$$

Підставляючи вартості цих констант у (IV), маємо:

$$K_{27^\circ} = \frac{2 \cdot 71,612 \cdot 2,573 \cdot 10^{-5} \cdot 0,4343}{0,999681 \cdot 355100} = 4,508 \cdot 10^{-8}$$

Радіуси капілярів у досліджуваних силікажелях, визначені з наведених попереду рівнянь, — це є наближені типові дані, що за ними можна порівняно оцінити, як розподіляється сумарна поруватість поміж радіусами різних величин.

Величини густоти та поверхневого натягу, що є в рівнянні (I), мають бути такі, як ті, що властиві рідині вміщеній у капілярах желю. Відомо, що густість, а надто поверхневі натяги в капілярах дуже різняться від нормальних величин. Через це обчислені за рівнянням (I) розміри радіусів є наближені, бо взяті σ та T , властиві рідині за звичайних обставин.

Таблиця 2

Виміри радіусів у капілярі силікажелю з $t = 27^\circ$.

%/о H_2SO_4 у розчині	0	5,89	12,8	19,91	24,27	37,7	
Пружність водяної пари при 27°	26,739	25,6	24,4	22,92	21,944	16,443	
$r \cdot 10^{-7}$	—	24,27	11,34	6,74	5,25	2,14	
%/о залишкової води під час рівноваги пружностей над розчином та в капілярах	в кислих силікажелях $A = 42,4^\circ/о$	100%/о	94,19	91,19	90,17	88,91	86,35
	в нейтральн. силікажелях $A = 70,9^\circ/о$	100%/о	95,7	95,54	94,72	93,09	55,3
	у лужних силікажелях $A = 124^\circ/о$	100%/о	82,36	79,22	62,72	62,76	15,7

Із таблиці 2 видно, що 85%/о об'єму пор лужного силікажелю розподілені між радіусами, більшими за $2,14 \cdot 10^{-7}$. Тим часом об'єм капілярів з цими радіусами у кислого силікажелю всього 14%/о, а в решті об'єму його пор радіуси менші за $2,14 \cdot 10^{-7}$.

На рисунку 1 подано графічно дані таблиці 2. Криві являють собою типові S-подібні графіки зневоднювання силікажелю; на осі X відкладено об'єми пор, а на осі Y — радіуси капілярів.

Відмітна особливість у всіх трьох кривих це крутий спад у межах певного розміру радіусів капілярів — найменший спад у лужних желів і найбільший — у кислих. Гострий спад перетворюється на більш-менш плавкий: крива лужного желю проходить вище, ніж кислої; крива нейтрального розміщена посередині. З особливостей кривих можна припустити, що капілярів певного радіусу майже нема в желях і найбільший відсоток об'єму припадає на пори з малими радіусами. Коли переходить від лужного желю до кислої, спостерігаємо гострий зсув у бік малих радіусів.

Кубелька¹ в своїй роботі, вивчаючи структуру різних активних відмін вугілля, доходить дуже цікавих математичних висновків і виявляє фізичне значіння визначеної структурної закономірності,

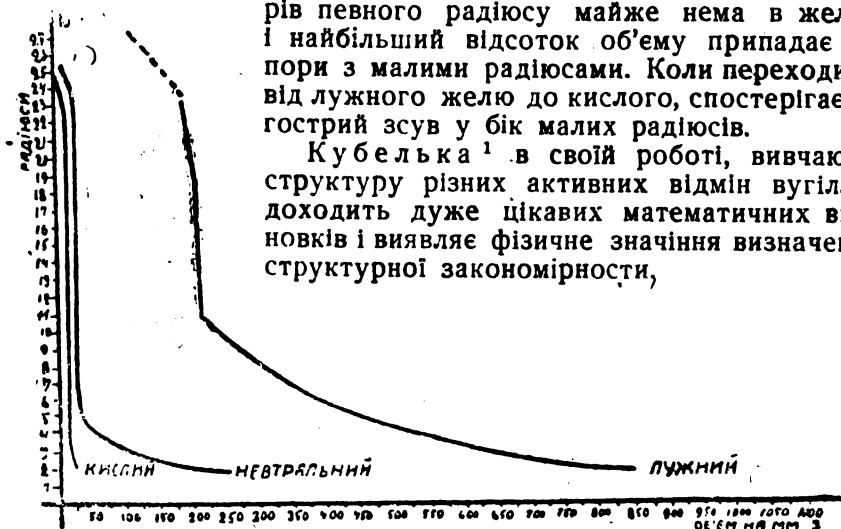


Рис. 1. Розподіл абсолютного об'єму пор між радіусів в 1 з кислих, нейтральних та лужних силікажелів

Диференціальна структурна крива, що він її одержав, нагадує своїми особливостями Гануссову криву ймовірності і своєю несиметричністю відзначається від Максвеллової кривої розподілу.

Крива відзначається певним максимумом, що припадає на радіус пор з найбільшим диференціальним об'ємом.

Наші дані, добуті про три різні силікажелі (табл. 3), не дають тим часом підстави припускати, що є такий максимум, бо нема потрібних даних у дільниці малих радіусів та диференціального розподілу об'єму в цій дільниці. А в цих даних, що ми маємо, виявлений не тільки максимум, але й мінімум. У цій роботі ми цього завдання собі не брали і питанню цьому, дуже цікавому теоретично, ми присвяtimo дальшу роботу.

Щоб перевірити припущення, що реакція середовища під час коагуляції позначається на дрібній структурі силікажелів, ми

¹ loc. cit.

Таблиця 3

Розподіл абсолютного об'єму пор по радіусах

Величини радіусів						Абсолютний об'єм пор на мм ²
Желі . . .	24,27 · 10 ⁻⁷	11,34 · 10 ⁻⁷	6,74 · 10 ⁻⁷	5,25 · 10 ⁻⁷	2,14 · 10 ⁻⁷	
Кислий . .	15,6	8,1	2,75	3,4	6,71	270
Четвральний	30,14	1,12	5,75	11,4	264,9	703
Лужний . .	187,2	33,32	175,1	105,6	393,2	1060

вжили методи глибокої аналізи структури наших зразків желів, користаючи з рентгеноскопії. Цю методу угрунтовано на відкритім Ля у е ефекті дифракції рентгенівського проміння кристалічних речовин. Бреґгі (батько та син) теоретично угрунтували це явище і дали рівняння, що за ним воно діється. Це рівняння таке:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

де λ — довжина хвилі,
 d — стала ґратки,
 τ — кут ковзання променя,
 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$

За рівнянням Бреґгі в лінії або плями інтерференції рентгенівського проміння можуть вийти на фотофільмі тільки тоді, коли стала ґратки кристалу, довжина хвилі та кут ковзання променя зв'язані наведеним рівнянням.

Для методи просвічування за Ля у е потрібні добре означені великі кристали та поліхроматичний рівнобіжний жмут рентгенівського проміння. Інтерференційні промені, що виходять із кристала, фіксуються тоді на фотофільмі в формі симетрично розміщених плям. Дебай та Шеррер для того, щоб не треба було вибирати кристалів досліджуваної речовини з певним розміром, розробили методу просвічувати порошок кристала. Для цього речовину дуже дрібнять і або згнічують на палички з діаметром від 0,5 до 2 мм, або натовкують щільно в трубочки із шовкового паперу, кольодію або іншої речовини, що не дає великої дифракції з рентгеновим промінням.

На просвічування за Дебаєм та Шеррером беруть монохроматичний рівнобіжний жмут променів відмітного випромінювання металю з відомою довжиною хвилі. Жмут променів, проходячи через порошок, натрапляє на своєму шляху на силу кристалічних площин (площини, засіяні атомами або йонами), розміщених до нього під різними кутами. Тут діється відбиття променів і в випадку, коли про обставини відбиття справедливе

рівняння Бреггів, відбиття однакових площин, розміщених під одним кутом в напрямі спадного первинного жмута променів, як відбиті вторинні промені, вільно виходять із об'єкта і їх можна зафіксувати на фотофільмі. Що площини кристалів, лишаючись під тим самим кутом до первинного жмута, можуть розміщатися вертикально, похило, або горизонтально біля нього, то картина інтерференції за Дебаєм та Шеррером являє концентричні дифракційні кільця, що відповідають площинам певної орієнтації в ґратниці кристалу.

У циліндричних камерах Дебая та Шеррера промені інтерференції фіксуються на плівці, що охоплює кільцем певного радіусу паличку просвічуваного об'єкту, розміщеного в осередку цього кільця і через це картина інтерференції являє симетричні лінії, розміщені по обидва боки від місця, де проходить первинний промінь.

Якщо інтерференційні промені діють на плоский фільм, поставлений позад просвічуваного об'єкту, то круг осередкової плями (місце падання первинного променя) розміщуються правильні кружала інтерференції (метода Поляні). Найзручніші на розшифрування є рентгенограми, добуті в камерах Дебая та Шеррера, але найнаочніші є рентгенограми Поляні.

Якщо промінь проходить через порошок аморфної речовини, він натрапляє на безладно розкидані комплекси атомів речовини, що сумарно мають невелику можливість діяти, як дифракційна мережа. Через те аморфні речовини не дають виразних тонких кружал інтерференції, як це маємо від кристалічних порошків, але утворюють широкі розмиті кільця.

Року 1917 Кіропулос¹ довів, що рентгенограми силікажелю виявляють його аморфність. Проте, якщо силікажель прожарити протягом двох годин в температурі 1300°, то він дає виразні кільця інтерференції. Порівнявши рентгенограми прожареного силікажелю до рентгенограм силікатових модифікацій, виявляємо ідентичність їх з рентгенограмою кристаліту. Кіропулос ужив платинового антикатода і просвічував за методою Дебая та Шеррера протягом трьох годин.

Рентгеноскопичними дослідями Kreisi та Ott'a², доведено, що звичайні желі дають рентгенограму з дуже блідими лініями інтерференції, а це ознака, що в желях є кристалічні осередки з розмірами порядку колоїдних часток. Ці кристалічні осередки, правлячи за зародки, пришвидшують кристалізацію желів, якщо їх нагрівати над 1000°. Що кристалічні ядра цілком виразно виявлялися на рентгенограмах навіть від силікажелів, які ніколи не були нагріті над 100°, то автори вважають за можливість припустити таку схему кристалізації желів: 1) в процесі желетворення, коли в'язкість іще порівняно невелика, молекулі ко-

¹ Zt. anorg. Ch., 1399, (1917).

² Journ. Phys. Chem., 35, 2061 (1931).

агульної речовини ще доволі вільно рухаються і, стикаючись одна з одною, певним способом орієнтуються одна проти одної, знаходячи своє місце в кристалічній ґратці. 2) Від утворення колоїдальних кристалів більшає в'язкість системи і кристалізація загальмовується. 3) Від нагрівання висушеного желю до температури, меншої за 1000° , атоми або молекули його не набувають достатньої рухливості, щоб могла тривати далі перервана кристалізація. Тільки з температурами над 1000° це стає помітне, а коли нагрівати до 1150° протягом 5-х годин, то силікажель цілком перетворюється на кристалічну форму, ідентичну з типом кристобаліту. Автори для досліду користали з відмітного випромінювання антикатоду і фотографували в дебаєвій камері з діаметром 57,7 мм.

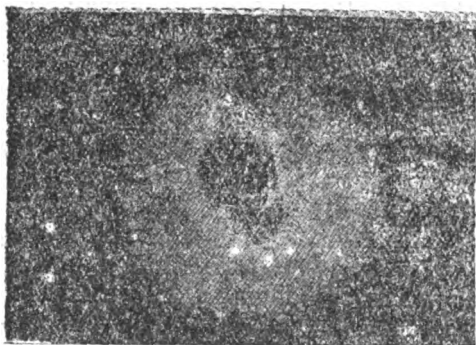


Рис. 2. Кислий жель

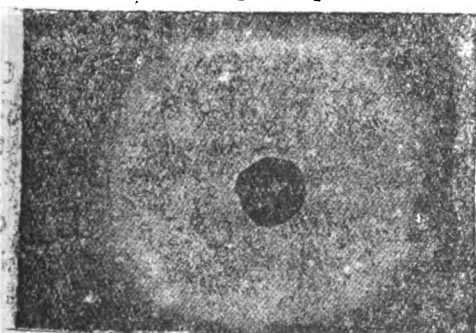


Рис. 3. Нейтральний жель

На вивчення інтерференційної картини наших зразків кислих, нейтральних та лужних силікажелів ми вжили мідний антикатод (трубку Гаддінга) і працювали з напругою на 40 кіло-

вольт та 2 ом/А. Фотографували в камері Полянї протягом 15 годин без рентгенового фільтра та підсилювача. Просвічуваний об'єкт у формі дуже подрібненого порошку, щільно натопканого в тонкостінну трубочку з кільдію діаметром 1 мм, уміщали в осередку камери. Кільця інтерференції фіксували на рентгенівським фільмі.



Рис. 4. Лужний жель

На доданих фотокопіях рентгенограм цілком виразно помітні кільця інтерференції, а це ознака певного середового орієнтування просвічуваної речовини. З першого погляду на цих рентгенограмах

дуже важко виявити якусь різницю поміж ними. Проте, з докладнішого вивчення їх виявляються деякі відміни, що на підставі їх можна зробити певні висновки. Приміром, вивчаючи, як чорнішає фільм від осередку концентричних кілець до периферії, коли безперервно посуватися радіусом, можна висувати про інтенсивність вторинних променів—отже і про означеність площин з певними кристалграфічними індексами досліджуваного об'єкту. Цього досягають, фотометруючи всі точки радіуса. На рис. 2а, 3а, та 4а подано результати фотометрування рентгенограм кислих, нейтральних та лужних силікажелів. На графіках досить виразно бачимо різницю в ході кривої почорніння фільму від цих зразків силікажелю. Тим часом як у кислих силікажелів осередкове почорніння розтяглося до дільниці сильної інтерференції кристобаліту¹ без виразного означеного максимуму та з повільним спадом, лужний силікажель у тій самій дільниці виявляє гострий максимум інтенсивності і досить крутий спад по другий бік від дільниці сильної інтерференції.

Така картина розподілу інтенсивності вторинних променів дає певність у тому, що атомові або молекулярні комплекси лужних силікажелів орієнтовані правильніше, їхня ґратниця проти кислих силікажелів означена далеко виразніше—отже й їхня кристалічність більша. Неважко помітити, що крива почорніння рентгенограми нейтрального силікажелю наближається до проміжного стану поміж кислим та лужним силікажелем, а це цілком пасує до інших його властивостей, що їх ми вже раніше відзначали (див. табл. 1, рис. 1).

Отже, порівнюючи результати рентгеноскопічної аналізи силікажелів до результатів досліду їхньої структури через визначення об'єму та розмірів пор, а також визначення питомих ваг у крайніх своїми властивостями зразків, бачимо, як потверджується наше припущення про те, що реакція середовища на момент коагуляції робить глибокі впливи на структуру твореного желю—вона наближає його до більшої або меншої кристалічності. Ці наші дані не можна не зв'язати з поглядами на жель, як на середній стан змінної колоїдної системи: Ліпатов², що найвиразніше висловлюється про це, вважає кристалізацію желю за причину синерези. Головне потвердження своєї думки він убачає в сталості пайки злученої води після скінчення синерези, хоч би яка була концентрація драглів, а це й має бути так в процесі кристалізації. Зв'язуючи, отже, кристалізацію желю з явищем синерези, що діється під час цього процесу, легко уявити, що швидкість та величина синерези залежить від швидкості кристалізації та ступеню кристалічності желю.

¹ Коли визнати разом з Кіропулосом, а також з Крејці та Отт'ом, що силікажель кристалізується у цій модифікації.

² Ліпатов, *Bioch. Zt.*, 192, 91, (1926).

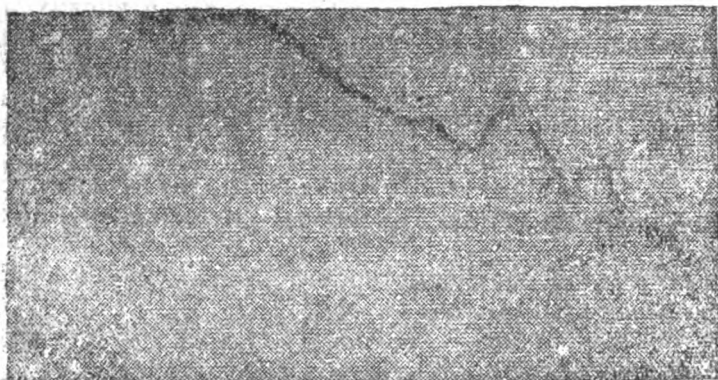


Рис. 2а. Кислий жель

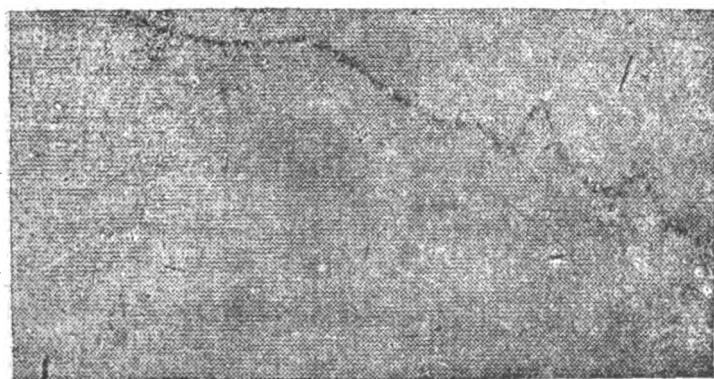


Рис. 3а. Нейтральний жель

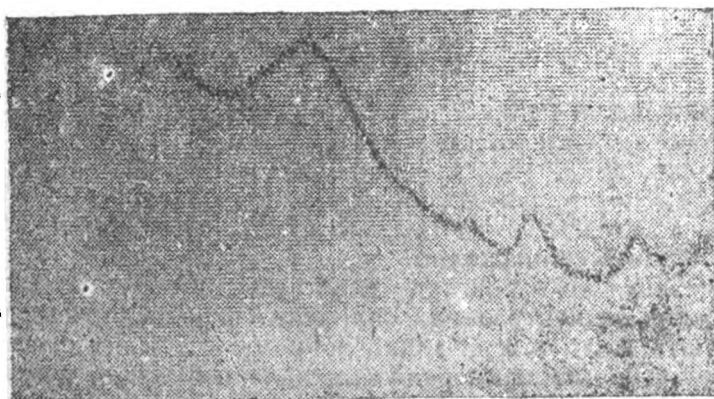


Рис. 4а. Лужний жель

Наші спостереження над явищем синерези в кислих, лужних та нейтральних силікажелях збігаються з дослідями Голмса¹. Голмс помітив, що лужні силікажелі виявляють дуже сильну синерезу, тим часом як у нейтральних та кислих силікажелях це явище йде надзвичайно повільно і сурозмірність надвишку кислоти з синерезою симбатна.

Далі, зв'язуючи швидкість желатинування із швидкістю та величиною синерези, Голмс доводить рівнобіжність цих двох процесів.

На табл. подано наше спостереження щодо цього на лужних, кислих та нейтральних силікажелях.

Таблиця 4

Назва желю	Швидкість коагуляції	Час до початку синерези	Пайка відділеної рідини в % проти навязки
Лужний	Миттєва	½ год.	за 10 день—13%
Нейтральний	близько 2-хв.	4 год.	" " " 8%
Кислий	через 6 день	не настала протягом 10 діб	— — —

Із таблиці видно, що швидкість коагуляції, швидкість початку синерези та величина синерези більшають у напрямі до лужних силікажелів. Це цілком пасує до збільшення питомих ваг цих силікажелів у тому самому напрямі та до рентгеноскопічних даних про ступінь їхньої кристалічності.

Щоправда, в літературі є дані, суперечні з поглядом Ліпатова на синерезу — вважають, що ця теорія не пояснює всіх особливостей деяких драглів і через те не обіймає всієї синерези. Але ми, на основі сказаного попередю, вважаємо, що думка Ліпатова про синерезу є правильна, хоч би про окремий випадок в наших зразках желів, де синереза є процес рівнобіжний з кристалізацією, певніше є її результат.

Висновки:

Вивчали вплив реакції середовища під час коагуляції желів силікатової кислоти на структурні зміни в желях.

Виявлено, що:

1) Об'єм пор у силікажелів змінюється рівнобіжно з їхньою статичною активністю на бензолі і більшає в напрямі від кислих до лужних силікажелів.

2) Як виявлено з розгляду властивостей пор у зразках кислих, лужних та нейтральних силікажелів, радіуси капілярів, що пронизують желі, тж відмінні. Зокрема у лужних силікажелів $\%$ капілярів із широким радіусом далеко більший проти $\%$ їх

¹ Journ. Am. Chem. Soc. 41, 1329 (1919); Kol. Žt., 46, 229 (1928).

у кислих та нейтральних силікажелів—цим пояснюємо різну дію цих желів у процесі динамічної сорбції пари.

3) Виявлено, що справжня питома вага силікажелів залежно від реакції коагуляції більшає в напрямі від кислих до лужних силікажелів.

4) Рентгеноскопічною методою potwierджено припущення про вплив реакції середовища під час коагуляції на дрібну структуру силікажелів. Зокрема доведено, що ступінь кристалічності лужних силікажелів далеко більший, ніж кислих, а нейтральні силікажелі щодо кристалічності наближаються до проміжного стану.

5) На potwierдження думки Ліпатова висловлено припущення про зв'язок явища синерези в драглях із процесом кристалізації.

Наприкінці висловлюємо надію, що в дальшому розгляді цих структурних особливостей наших зразків силікажелів (а вони безперечно визначають багатовікі їхні властивості як адсорбентів), коли ці структурні особливості зіставити з їхніми особливостями щодо адсорбованих речовин, можна буде хоч би почасті висвітлити природу явища сорбції.

В експериментах щодо вимірювання об'ємів та радіусів капілярів брала участь студентка фізико-хем. Мат. Інституту ляхборантка М. Токарева—щоми й відзначаємо з удачністю.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss des Reaktion Smedinno bei der Koagulation der Kieselsauregele auf die Strukturveränderungen in den Gelen untersucht.

Es ergab sich dass

1) Das Porenvolumen der Silikagele parallel zu deren statischer Aktivität nach Benzol verläuft und in der Richtung von den sauren zu den alkalischen Silikagelen wächst.

2) Die Untersuchung der Porenheiscgafft der sauren, alkalischen und neutralen Silikagelproben zeigte, dass die Halbmesser der die Gele durchdringender Kapillare ebenfalls verschieden sind, wobei bei den alkalischen Silikagelen der Prozentsatz der Kapillare mit breitem Halbmesser den in den sauren und neutralen Silikagelen wesentlich übersteigt, wodurch sich auch das verschiedenartige Verhalten dieser Gele im Prozess der dynamischen Sorbtion der Dämpfe erklärt.

3) Es wurde festgestellt, dass das eigentliche spezifische Gewicht der Silikagele je nach der Reaktion der Koagulation in der Richtung von den sauren zu den alkalischen Silikagelen wächst.

4) Mittels der röntgenoskopischen Methode ist die Annahme über die Wirkung des Reaktionsmediûms (im Moment der Koagulation) auf die feine Struktur der Silikagele bestätigt worden, wobei es festgestellt wurde, dass der Grad der Kristallisation der alkalischen Silikagelen bedeutend grösser als derjenige der sauren ist und dass die neutralen Silikagele in Bezug ihrer Kristallisation die Zwischenstellung einzunehmen bestrebt sind.

5) Die Meinung Lipatows bestätigend, worden die Annahme ausgesprochen dassin vesteht Zusammenhang zwischen der Erscheinung der Sineresis in den Galerten und dem Kristallisationsprozess in ihnen.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ СРЕДЫ В МОМЕНТ КОАГУЛЯЦИИ НА СТРУКТУРУ СИЛИКАГЕЛЯ

М. О. Хармадарьян и В. К. Марков

(Украинский Институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

Реферат

В настоящей работе нам удалось подтвердить наши данные о структурных особенностях гелей, полученных в различных средах, и методом глубокого анализа показать, что реакция среды приводит не только к различию в пористости продукта, но что она влияет и на тонкую структуру силикагеля и является фактором упорядочения структурных элементов этого вещества.

Пористость различных силикагелей (кислых, нейтральных и щелочных) идет параллельно с поглотительной способностью паров. Истинный удельный вес растет в направлении щелочных гелей. Этот факт наводит на мысль о глубоких изменениях продукта в зависимости от реакции среды при гелеобразовании и, что в момент коагуляции в щелочной среде, коагулирующая субстанция имеет большую возможность к кристаллическому ее упорядочению по сравнению с условиями коагуляции в кислой среде.

Измерение радиусов пор и дифференциального распределения их показало, что 85% пор щелочных гелей распределены по радиусам большим, чем $2,14 \cdot 10^{-7}$ см, в то время, как кислый имеет капилляров этих радиусов только 14%, а остальной объем пор имеет радиусы меньшие чем $2,14 \cdot 10^{-7}$ см. Среднее место занимает нейтральный силикагель.

Кубелка (Kol. Zt. 1931 г.) в своей работе, изучая структуру различных активных углей, приходит к очень интересным математическим выводам и к физическому значению найденной структурной закономерности. Получаемая им дифференциальная

кривая напоминает по своему характеру кривую вероятности Гауса и отличается своей несимметричностью от кривой распределения Максвелля. Кривая характеризуется определенным максимумом соответствующих радиусу пор с наибольшим дифференциальным объемом. Наши данные по отношению к силикагелям, хотя являются не полными для вывода кривой, но говорят о существовании не только максимумов, но и минимумов. Вопрос этот требует экспериментальной проверки.

Для изучения тонкой структуры силикагеля мы применили рентгенооскопию.

Полученные рентгенограммы дали отчетливые кольца интерференции, указывающие на некоторую внутреннюю ориентировку просвечиваемого вещества. Еще более наглядную картину дает фотометрирование рентгенограмм. Распределение интенсивности вторичных лучей показывает, что атомные и молекулярные комплексы в щелочных силикагелях ориентированы более правильно, их решетка по сравнению с кислыми выражена сравнительно резко и стало-быть степень кристалличности их больше. Нейтральные силикагели занимают промежуточное место. Скорость коагуляции и быстрота начала и величина синерезиса также растут в направлении от кислых к щелочным силикагелям, что стоит в полном соответствии с нарастанием уд. в. и рентгенооскопическими данными. На наших образцах гелей находит подтверждение мнение Липатова о синерезисе, как о процессе, сопровождающем кристаллизацию.

ВБИРАЛЬНА ЗДАТНІСТЬ СИЛІКАЖЕЛІВ, ОСАДЖЕНИХ РАЗОМ ІЗ СОЛЯМИ МЕТАЛІВ

В. К. Марков

(Український інститут прикладної фізико-хемії. Лябораторія каталізи та неспра-
нічних колоїдів)

Коли розчини натрій-силікату взаємодіють із солями металів, що дають нерозчинні в воді основи, то утворюється жель силікатової кислоти з більш-менш рівномірно розподіленим у ньому метал-гідроксидом, що перебуває в дрібно-дисперсному стані.

Коли цю мішанину гідроксидів із силікажелями висушити, то ми матимемо сорбент, цебто такий убирник, що в ньому можуть діятися явища і адсорбції і капілярної конденсації і хемічного убирання дотичних з ним речовин.

Способи готувати мішані сорбенти випробували ще Голмс та Андерсон¹, і вони також розробили методу добувати желі силікатової кислоти через взаємоосадження її з розчинними солями кальцію, алюмінію, заліза, хрому, міді та ніклю.

Суть їхньої методи в основі така. До розведеного розчину натрій-силікату, дуже розмішуючи, приливають 2 *n* розчину якоїнебудь із відзначених солей до повного осадження. Через 60 годин мішанину фільтрують крізь полотно, промивають і висушують у хатній температурі. Після додаткового висушування протягом 12 годин у 135—140° продукт являє собою мішаний сорбент, складений із тісно перемішаних силікажелью та металевого оксиду. Висушений жель перед ужитком промивають ще 9 *n* гарячою HCl, щоб відділити металеві оксиди, бо вони забивають капіляри желю—цим досягають збільшення активності.

Через таке виготовлення сорбенту Голмс та Андерсон добували сорбенти різного ступня активності як до металю, що його оксид є в силікажелях.

На таблиці 1 подано результати вбирання бензолю при 30° желями, добутими через взаємодіяння натрій-силікату з різними солями металів за методю Голмс-Андерсона.

¹ Holmes and Anderson. Новий тип силікажелью. Ind. and Eng. Ch., 17, 280. Дубинин Физ. хім. основи сорбц. техн., Госхимтехиздат, стор. 319, (1932).

Таблиця 1

Типи желів	Повна активність	
	Непромитий	Промитий
$(\text{CaO})_x (\text{SiO}_2)_y$	8,6	21,2
$(\text{Al}_2\text{O}_3)_x (\text{SiO}_2)_y$	4,1	24,5
$(\text{Cr}_2\text{O}_3)_x (\text{SiO}_2)_y$	23,2	37,8
$(\text{CoO})_x (\text{SiO}_2)_y$	26,1	37,9
$(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{SiO}_2)_y$	43,2	50,0
$(\text{NiO})_x (\text{SiO}_2)_y$	60,0	96,8

Із таблиці видно, що тільки у типів $(\text{NiO})_x (\text{SiO}_2)_y$ та $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x (\text{SiO}_2)_y$ активність до бензолу достатня. Тимчасом у всіх інших вивчених типів активність лишається надзвичайно мала, (навіть після промивання хлоридною кислотою), як рівняти до звичайних силікажелів. Крім цього, механічні властивості цих сорбентів недостатні і розподіл металевого оксиду в силікажелі не досить рівномірний — отже, слід бажати кращих показників.

В цій роботі ми взяли собі завдання вивчити, як змінюються властивості силікажелів від зміни в пайці змішаного з ним металевого оксиду та визначити, які потрібні оптимальні сурозмірності силікажелю із сіллю-осадником, щоб у продукті, поряд з добрими механічними властивостями, лишалася б достатня сорбційна сила.

Поряд із тим ми хочемо вияснити, чого так гостро різняться своєю активністю сорбенти, виготовлені через взаємодію натрій-силікату із солями різних металів, цебто вияснити, чи важить тут природа доданих речовин на поротворення.

Щоб розв'язати ці питання, ми зробили низку спроб із додатком різних пайок соли в межах того самого типу сорбенту. Жель ми осаджували за таких обставин, за яких продукт виходив завжди з тією самою активністю до бензолу. Цього ми досягали (коли інші чинники ті самі) через сталу сурозмірність пайок ієвних йонів під час взаємодії речовин. А пояснити цей результат можна рівноцінністю в числі та якості конденсаційних пор продукту, що утворюється за однакових обставин коагуляції¹.

Тут сурозмірність вихідних продуктів добирали таку, щоб:

1. Коагуляція не наставала вмить — цим забезпечується повне молекулярне змішування.

2. Щоб желатинувався весь об'єм мішанини — чинник, що добре позначається на механічних властивостях продукту.

¹ Див. нашу роботу в цім журналі.

3. Щоб уся сіль зреагувала з натрій-силікатом.

Усі ці вимоги справджуються в наших неутральних силікажелях¹.

На виготовлення сорбенту брали 250 см³ рідкого скла, розведеного до 13° Вé, дуже помішуючи приливали 70 см³ метал-хлориду, еквівалентного на хлор з 10% HCl цього самого об'єму.

Щоб утворити ряди концентрацій тих самих оксидів у силікажелях, ці желі осаджували різними об'ємами розчину кожної соли і коли не вистачало об'єму до 70 см³, то це компенсували 10% HCl.

Отже, лишаючи сталі пайки натрій-силікату та додаваного хлору, ми змінювали пайки та природу металів і могли спостерігати, як змінюються властивості силікажелю від зміни в природі та пайці змішаного з ним металевого оксиду. Поряд із осадженими таким способом желями, готували контрольно-неутральний жель, осаджений із 250 см³ того самого розчину рідкого скла 70 см³ 10% HCl. Після синерези желі промивали гарячою водою, поки зовсім зникла реакція на Cl⁻, а тоді висушували в температурі = 100°—120° до сталої ваги. Вбиральну здатність перевіряли статичною метою на бензол до повного насичення його паром.

На спроби ми вжили хлоридів Al, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Sn, Sb.

На таблиці 2 подано результати упоряджених цим способом спроб. Всі типи сорбентів залежно від збільшення у них концентрації металевих оксидів виявили зменшення здатності вбирати бензолу пару. Тільки оксиди кобальту та ніклю по досягненні певної їх концентрації в силікажелі спричинюють невелике збільшення активності, хоч воно, проте, не доходить тієї вартості, що її визначено з найменшими концентраціями оксидів у сорбенті.

Зменшення активності силікажелів від збільшення концентрації в ньому металевих оксидів пояснюємо переважно тим, що з домішкою сторонніх солей утворений жель набуває зменшеної поруватости. Це діється зменшенням гідратації колоїдних часток, що його спричинює адсорбція, а в деяких випадках, можливо, тут позначається хемічна взаємодія з ними домішаних у колоїдній системі металевих йонів.

Забивання силікажелю оксидами так само зменшує активність силікажелів. Проте, цей чинник, як рівняти до першого, не є такий важливий.

Помічене повторне збільшення активності у сорбентів на зразок [SiO₂ — CoO + Co₂O₃] та [SiO₂ — NiO + Ni₂O₃], що виявляється, коли в них більшає концентрація металевих оксидів

¹ Хармадарьян и Копелиович. Ж. хим. пром., № 7, 1484 (1930).

№ 7, (1932).

Таблиця 2

ПОВНА СТАТИЧНА АКТИВНІСТЬ ДО БЕНЗОЛЮ ПРИ 25° ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОРБЕНТІВ

	SiO ₂ -Al ₂ O ₃		SiO ₂ -Cr ₂ O ₃		SiO ₂ -Fe ₂ O ₃		SiO ₂ -NiO + Ni ₂ O ₃		SiO ₂ CoO + Co ₂ O ₃		SiO ₂ -CuO		SiO ₂ -SnO		SiO ₂ -Sb ₂ O ₃		
	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	Актив-ність	Механіч.влас.	
0	70%	—	70%	—	70%	—	70%	—	70%	—	70%	—	70%	—	70%	—	
2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Дуже тверд.	—	—	—	—	—	
5	60,2	Дуже тверд.	68,3	Дуже тверд.	59,8	М'як.	60,8	Дуже тверд.	58,13	Дуже тверд.	—	—	63,1	Дуже тверд.	73,0	—	
10	57,8	Дуже тверд.	66,73	—	56,20	—	53,8	—	54,58	—	—	—	61,3	—	71,3	—	
15	54,3	Тверд.	58,76	Тверд.	—	—	54,3	Тверд.	46,54	Тверд.	—	—	—	—	61,87	—	
20	46,5	М'як.	49,27	—	43,5	М'як.	45,15	—	47,5	М'як.	44,6	Тверд.	49,4	Тверд.	59,9	—	
25	—	—	—	—	—	—	42,4	М'як.	38,76	М'як.	—	—	—	—	55,10	—	
30	34,1	Порош.	59,49	Тверд.	40,2	М'як.	37,3	М'як.	38,8	Порош.	—	—	48,8	Тверд.	52,48	—	
35	34,0	—	60,59	—	—	—	—	—	36,22	—	—	—	—	—	45,0	—	
40	—	—	—	—	—	—	50,94	Порош.	42,39	Порош.	—	—	—	—	—	—	
45	—	—	59,54	М'як.	—	—	54,7	—	45,08	—	—	—	—	—	—	—	
50	20,1	—	—	—	—	—	—	—	46,0	—	18,3	—	—	—	—	—	
																31,0	
																	27,0

над ту, що з нею сорбент утратив уже близько 50% своєї початкової активності, можна розуміти так: ніклеві та кобальтові солі так само, як і солі інших металів, коли їх додати до колоїдної силікатової кислоти, адсорбуються на її колоїдних частках. Через це вони зменшують ступінь її гідратації, а це спричинюється до утворення продукту із зменшеною поруватістю. Проте, оксиди цих металів і самі здатні до утворення дуже поруватих тіл — отже, коли їхню концентрацію в силікажелях збільшувати далі, вони сами починають брати участь у конденсації бензолевої пари, збільшуючи % активності сорбенту.

Здавалося б, на підставі цього пояснення, ми мали б сподіватися подібного поведіння і в спробах із збільшенням концентрації алюмінійних оксидів у силікажелі. Проте, ми цього не спостерегли. Це збігається з деякими вказівками в літературі на те, що алюміній-гідроксид, коли його видержувати в вогкому стані, легко полімеризується і перетворюється на неактивну його модифікацію. Вважаючи на обставини виготовлення наших желів, коли продукт декантовано водою від йонів Cl^- протягом 30 — 40 діб, можна припустити, що алюміній-гідроксид у нашому сорбенті має тільки невелику сорбційну силу.

Разом з убиральною здатністю змінюються механічні властивості сорбентів, а саме: коли більшає концентрація металевих оксидів, то меншає твердість сорбенту. Найгірші на твердість виходять силікажелі, виготовлені з додатком залізоIII-хлориду. Цей силікажель уже з дуже невеликими пайками доданої соли не дає густих драглів, а з нього робиться густа кашувата маса з відділеною рідиною. Коли цю масу висушити, вона легко розсипається між пальцями на порошок.

Найкращі механічні властивості виявляє силікажель типу $[\text{SiO}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_3]$. Навіть коли додано значний об'єм хромуIII-хлориду до коагуляційної мішанини, виходить продукт досить твердий. Важливо відзначити, що поряд із невеликою зміною в твердості продукту, добутого вкупі з хромуIII-оксидом, як це видно із таблиці 2, його сорбційна сила до бензолу так само змінюється дуже не на багато, коли в ньому більшає концентрація хромуIII-оксиду. Спостерігаючи реакцію цих рядів силікажелів на змочування водою, помічено, що найдужче репаються від води силікажелі, добуті через сумісне осадження Sb_2O_3 , далеко менше з CuO і дуже мало з Cr_2O_3 . Гострої різниці у вбиральній силі сорбентів, виготовлених через сумісне осадження з солями металів різної природи, як це відзначають Голмс та Андерсон (див. табл. 1), з нашою методою осаджування ми не спостерігали.

Надійшло до редакції
27/XI 1932 р.

ПРО АДСОРБЦІЮ ПАРИ (БЕНЗОЛЮ) З ПОВІТРЯ НА ЛУЖНИХ, НЕВТРАЛЬНИХ ТА КИСЛИХ СИЛІКАЖЕЛЯХ

М. О. Хармадар'ян та Є. Л. Копеліович

(Український Інститут прикладної фізико-хемії. Лябораторія каталізи та неорганічних колоїдів)

У нашій попередній роботі¹ ми виявили відмітні різниці поміж кислими, неутральними та лужними силікажелями.

Відмінно від кислих, лужні желі відзначаються максимальною адсорбційною властивістю (повна активність) на бензол—до 100% доважки. Невтральні желі—це середня група—до 70%. Мінімальну адсорбційну здатність мають кислі силікажелі—до 40%.

Коли ці желі активували розчинами амоніяку та хлоридної кислоти (0,2%), то виявилось, що ці активатори діють неоднаково—як до особливостей оброблюваного желю.

Окатов² пояснює активувальну дію амоніяку через фіксацію найбільше гідратованої фази желю перед сшінням.

Наші спроби дали інші результати.

Амоніак, хоч і являє собою слабкий луг, проте, слід сподіватися, що він має пептизувальну властивість щодо желю силікатової кислоти. Цілком виявилася пептизувальна дія амоніяку під час оброблення кислих желів—у промивній воді виявлено силкатов у кислоту.

Таке оброблення спричинюється до чималого збільшення активності цих желів. Ці самі результати добуто, коли лужні желі обробляли хлороводневою кислотою. Вбиральна властивість цих желів дуже більшала. Надзвичайно цікаво ось що: дія кислоти найяскравіше виявилася, коли нею обробляли жель, осаджений мінімумом кислоти, потрібної на коагуляцію. Що ближча була пайка кислоти до тієї, що теоретично потрібна на неутралізацію, то ступнево менша ставала активувальна дія хлоридної кислоти. Від оброблення неутральних желів амоніяком, або хлоридною кислотою їхня вбиральна здатність не змінювалася.

Активність цих силікажелів визначали статичною методою бензолом. Цєю методою можна дізнатися, яку максимальну пайку бензолу (на % проти ваги желю) може ввібрати силікажел із атмосфери, насиченої бензолевою парю.

¹ Ж. Хим. Пром., № 7 (1932).

² Ж. Прикл. Хим. 2, 21, (1929).

Проте, найвигідніший і надзвичайно важливий момент націнування адсорбційної здатності силікажелів є перебіг процесу в часі, його залежність від пружності пари (концентрації) та швидкості повітряної течії.

Це питання цікаве не тільки теоретично для висновування ізотерм адсорбції та порівняного вивчення різних силікажелів; воно надзвичайно важливе також для промисловости, де ми на практиці орудуємо з різними концентраціями пари та газів у повітрі, або в суміші з іншими компонентами.

Швидкість насичення адсорбенту є для промисловости (в протигазовій справі) не менш важливий чинник.

Вивчаючи адсорбційні явища, активність досліджуваних сорбентів звичайно визначають двома способами. Статична метода, що про неї вже сказано раніше, не дає повного уявлення про процес, бо визначення провадять за оптимальних обставин. Евакуування ексикатора, де діється сорбційний процес, спричинюється до збільшення швидкості адсорбції, бо пори желю частково звільняються від повітря. Коли продувати повітря з певним умістом вибраної пари через наважку сорбенту до сталої ваги, то визначимо величину, що означає, залежно від концентрації цієї пари, так звану динамічну активність сорбенту.

Ця метода більш наближається до обставин практичного вжитку вбирників.

Вивчення адсорбції пари на силікажелі за динамічною методою ми знаходимо в низці праць.

На початку 1900 р. з'явилися праці про швидкість адсорбції (праці Hantsch'a, Bergster'a, Arendt'a та інших).

Patrick та Opdycke¹ вивчали адсорбцію спирту, вуглецьIV-хлориду, бензолу та води із повітряної течії з парою на силікажелі у 30°.

Рівновага усталювалася за кілька годин і узгоджено з рівнянням адсорбції Freundlich'a.

Тільки з водою спостережено явище гістерези, цебто зворотний процес віддавання сорбованої пари не збігався в певних межах (як наближатися до пружности насичення) з кривою сорбцій. Грунтуючись на низці праць про адсорбцію, Patrick² дійшов висновку, що вбирання газів та пари на силікатовому желі найкраще можна пояснити капілярною конденсацією, що до неї спричинюється різна ширина капілярів у середовому об'ємі желю.

У роботі Berl'a та Andress'a³ ізотерми сорбції пари CCl₄, метилового та етилового спирту, етилового етеру, бензолу та ацетону визначені динамічною методою. Щоб визначити концентрацію пари досліджуваного сорбтиву та контролювати ста-

¹ Journ. Phys. Chem. 29, 601.

² Kol. Zt., 38, 272.

³ Zt. f. angew. Ch., 34, 377 (1921.)

лість її протягом спроби, вжито інтерферометра. Putonky та Szelenyi¹ розробили динамічну методу визначити активність силікажелів щодо суміші двох відмін пари (спирту та етеру) з повітрям.

Концентрацію досліджуваної пари перед та після сорбенту контролювали інтерферометром. Досліджували 6 різних силікажелів. У всіх випадках швидкість адсорбції наприкінці меншала, а сурозмірність убіраної пари етеру та спирту до кінця лишалася стала.

На загальній пайці увібраної пари спирту та етеру позначався абсолютний уміст їх у повітрі, але не позначалося співвідношення компонентів.

Добуті в Окатова² ізотерми адсорбції бензолу, етилового етеру та спирту збігаються з даними Patrick'a. Про воду Окатов теж визначив відхили від рівняння Freundlich'a.

Добута ізотерма на вигляд нагадує криві розчинності.

Щоб контролювати концентрації пари в повітрі, вжито також інтерферометра.

У своїх роботах Окатов та відзначені попереду автори не спинилися на вивченні співзмісности адсорбційної здатности силікажелів з їхніми властивостями.

Робота, що її зробили ми, не була спрямована на визначення ізотерм. Наше завдання було вяснити, як позначаються на активності силікажелів середовище, обставини осадження та методи оброблення.

Для цього виготовлено низку лужних неутральних та кислих силікажелів. Ці желі осаджували з розчинів технічного рідкого скла 13Вé 10% хлоридною кислотою³.

На дослід добутих силікажелів складена припасована устава із таких частин:

Аспіратором продували повітря через низку промивальних склянок із сульфатовою кислотою, кальцій-хлоридом та ватою для висушування та очищення від пороху. Потім очищене повітря проходило через спеціальну Градуйований реометр на контролювання швидкості і, нарешті, через спеціальну посудину, так званий гусьок, де був бензол.

Повітря, проходячи над бензолом, забирано його пару і після цього проходило через зміяку для того, щоб набути температуру спроби, а потім до U-трубки з досліджуваним силікажелом. Наважку желю попереду доводили до сталої ваги в t 110—120°. Насичували повітря бензолевою парою та адсорбували пару на силікажелі з певними температурами.

Гусьок з бензолом уміщали у ванночку, де весь час держали сталу температуру. U-трубку з наважкою силікажелю

¹ Zt. Elektr. Ch., 34, 205 (1928).

² loc. cit.

³ Ж. Хим. Пром., № 24, 1484. (1930).

уміщали в термостат. Змійка, що через неї проходило повітря з бензолевою парою, уміщена була в тому самому термостаті.

Концентрацію бензолу в повітрі визначали активним вугіллям або силікажем. Через певну наважку сорбенту продували із сталою швидкістю повітря, що в ньому була бензолева пара. Доважка сорбенту сурозмірна була з пайкою бензолу в даному об'ємі повітря. Не маючи інтерферометра, ми не могли весь час контролювати концентрацію пари, що усталювалася в кожній пробі.

Щоб порівняти результати, добуті під час вивчення динаміки процесу, в деяких випадках рівнобіжно визначали повну активність до бензолу статичним способом. Наважки желю теж доводили до сталої ваги, а потім уміщали в ексикатори з бензолом, звідки висмокувано повітря (до 40—50 мм), на 20—24 години. Після цього желі важили, а щоб пересвідчитися в повності насичення, знову ставили на кілька годин до ексикатора з бензолом.

Визначаючи активність статичною методою, ми частково під час евакуування ексикатора звільняємо пори силікажелею від повітря. Через те змочування сорбованою парою та конденсація діється легко. Добута доважка, позначена на $\%/\%$ проти ваги желю, наближається до об'єму пор (коли перерахувати на питому вагу). В низці наведених у нас спроб потверджено ріжницю поміж желів, осаджених різними пайками кислоти, цебто лужними, нейтральними та кислотними. На зробленій серії спроб з концентрацією бензолевою пари 325 мг на л повітря і з сталою швидкістю повітряної течії з парою через сорбент виявлено відмітні особливості лужних желів.

Сорбційний процес у цих желів діється інакше, ніж у кислотних та нейтральних. Із наведеної таблиці (1) видно, що добута доважка після того, як усталиться рівновага, коли рівняти до повної активності цих силікажелів, дуже зменшена.

Таблиця 1

Назва желю	Концентр. бензолу	t° спроби	Швидкість повітр. течії	Повна активність до бензолу	Доважка на 96%
Кислий, промитий водою	В 1 л пов. 325 мг	15	6 л за год.	34,91	33,30
Кислий, промитий водою	"	30	"	34,91	24,30
Кислий, промитий HCl	"	30	"	26,59	24,52
Кислий обробл. H ₂ SO ₄	"	30	"	30,28	23,07
Нейтральн., пром. водою	"	15	"	72,9	74,00
Нейтральн., пром. водою	"	30	"	—	32,50
Нейтральн., промитий HCl	"	15	"	—	70,20
Лужний, промитий водою	"	30	"	73,03	25,69
Лужний промитий HCl	"	30	"	108,21	26,19
Лужний, промитий NH ₄ OH	"	30	"	69,11	20,40

Сорбція пари на цих силікажелях спинялася задовго перед тим, як вони доходили повної активності.

Відмінно від лужних силікажелів, у кислотних та нейтральних желів рівновага усталювалася, коли доважка мало різнилася від їхньої повної активності.

Та різниця, що є в величинах повної активності лужних силікажелів, промитих амоніаком, хлоридною кислотою або водою, майже зникає, коли визначати динамічну активність на дану концентрацію бензолу (таблиці 1 та 2).

А в кислих та нейтральних желів таке саме оброблення дає все ж за даних обставин невелику різницю у величині сорбції. Від збільшення температури сорбційного процесу до 30° вбиральна здатність силікажелів меншала. З цієї температуурою ми в деяких випадках спостерігали, що жель насичується паром скоками — то важчає, то легшає. Це явище діялось під час наближення до рівноважного стану.

Зменшення вбиральної здатности силікажелів від збільшення температури сорбційного процесу узгоджується з кінетичною теорією молекул.

Збільшення вільної енергії, в наслідок збільшення температури, спричинюється до віддалення молекул із поверхні сорбенту.

Коли концентрація пари меншала до 200—250 мг в л повітря, загальний характер процесу змінився — пайка увібраного бензолу меншала в усіх желях (табл. 2).

Таблиця 2

Назва желю	Концентрація бензолу	t° спроби	Швидк. по-вітр. течії	Повна активн. до бензолу	Доважка на %	Тривалість спроби	Доважка після 2 г.	Доважка після 3 г.	Доважка після 4 г.
Кислий промитий водою	250 мг в 1 л пов.	20	14 л. за год	28,4	23,2	2	22,85	0,35	—
Кислий, промитий HCl	"	20	" " "	27,3	20,0	2	—	—	—
Кислий, промитий водою	200 мг в 1 л пов.	25	6 л. за год	26,6	21,3	4	21,26	0,12	—
Кислий, промитий NH ₄ OH	"	25	" " "	54,5	8,86	4	—	—	—
Нейтральн., промитий водою	"	25	" " "	61,8	35,0	5	27,2	5,3	2,4
Нейтральн., промитий HCl	"	25	" " "	66,40	39,80	5	29,2	10,1	0,6
Нейтральн., промитий NH ₄ OH	"	25	" " "	65,20	23,6	5	8,8	12,1	2,7
Обробл. Na ₂ SO ₄	"	25	" " "	67,50	24,3	5	19,6	3,7	1,0
Лужн., промитий водою	"	25	" " "	99,10	10,90	5	9,1	0,3	0,7
Лужн., промитий HCl	"	25	" " "	123,30	10,60	5	—	—	—
Лужн., промитий NH ₄ OH	"	25	" " "	105,30	10,87	5	10,3	0,4	0,1
Лужн., обробл. Na ₂ SO ₄	"	25	" " "	103,50	11,60	5	12,5	0,2	—

Усе ж треба відзначити, що величина сорбції зменшувалася неоднаково у різних желів: найдужче у лужних желів і найменше у кислих.

Невтральні желі мають середнє місце.

Подібно до результатів, наведених у таблиці 1, оброблені лужні желі з різною повною активністю за цих концентрацій теж дали однаково доважку.

За концентрації 325 мг величина сорбції змінювалася в межах 20 — 25%, за концентрації 200 мг вона меншала до 10 — 11%.

Цей факт надзвичайно відмітний і, ґрунтуючись на ньому, можна припустити, що радіус капілярів у желів від оброблення активувальними розчинами або лишається незмінний, або більшає. Збільшення повної активності після оброблення слід пояснити збільшенням сумарної поруватості. Оброблення кислого желю амоніаком спричинює інші результати.

Хоч повна активність цих желів дуже збільшена, але величина сорбції за даних обставин дуже зменшена (замість 54,5 ми добули 8,86).

Якщо ми поглянемо на перебіг процесу в часі у різних желів, то тут ми теж виявимо відмітні особливості різних силікажелів. Усі силікажелі виявляють найбільшу швидкість за першого періоду сорбційного процесу. Найбільшу доважку за той самий протяг часу дають невідальні силікажелі. У кислих силікажелів величина сорбції за той самий протяг часу трохи менша, проте, рівновага усталюється швидше.

Після першого періоду сорбції (у табл. 2 дві години) кисл та лужні желі майже перестають далі вбирати пару бензолу. Найрівномірніше процес насичення минає у невідальних силікажелів.

Вплив швидкості повітряної течії з парю через сорбент на величину сорбції перевірено на двох кислих желях (промислих водою та хлоридною кислотою).

Ці спроби зроблено із сталою концентрацією пари в повітрі та температурою (табл. 3).

Таблиця 3

Назва желю	Концентрація бензолу	т° спроби	Швидкість повітряної течії	Доважка на %
Кислий, промитий HCl	185 мг в 1 л пов.	15	30 л за год.	14,6
Кислий, промитий водою	" " " " "	15	30 " " "	18,5
Кислий, промитий HCl	" " " " "	15	14 " " "	16,7
Кислий, промитий водою	" " " " "	15	14 " " "	20,7
Кислий, промитий HCl	" " " " "	15	6 " " "	19,7
Кислий, промитий водою	" " " " "	15	6 " " "	27,8

Із таблиці видно, що коли більшає швидкість суміші, що проходить через сорбент, то почасти видувається сорбована пара і величина сорбції меншає.

Ріжниця у величині сорбції цих двох желів є ознака того, що поруватість кислих желів від оброблення хлоридною кислотою змінюється.

Поряд із визначенням величини сорбції динамічною метою, треба було для повнішого виявлення повизначати сумарну поруватість та радіуси капілярів у лужних, нейтральних та кислих силікажелів.

На ці визначення виготовлено лужні, нейтральні та кислі силікажелі, що їх осаджували хлоридною та сульфатовою кислотами. Після промивання частину добутого силікажелю формували (в форму ковбасок), а потім вже висушували.

Виявлено, що повна активність желів з однаковими властивостями не змінюється як до кислоти, вжитої на коагуляцію. Формування желів теж не змінює повної активності (табл. 4)

Таблиця 4

Назва желів	Виважка	Доважка	Повна активність до бензолу на %%	% об'єму пор на 1 об'єм желю
Кислий, осаджений HCl . .	1,0330	0,2695	26,6	39,93
Кислий, осаджений H ₂ SO ₄ .	0,9650	0,2150	22,2	47,50
Кислий, осаджений HCl (формований)	1,1725	0,2500	21,3	Не визнач.
Нейтральн., осадж. HCl . . .	1,0165	0,5735	56,4	61,03
Нейтральн., осадж. HCl (формований)	1,0132	0,5160	50,9	Не визнач.
Нейтральн., осадж. H ₂ SO ₄ .	1,0220	0,6060	59,2	59,74
Лужний, осаджен. HCl	0,9850	0,8605	87,3	71,50
Лужний, осаджен. HCl (формований)	0,9438	0,8175	86,1	Не визнач.
Лужний, осаджен. H ₂ SO ₄ . .	0,9200	0,7705	83,7	70,12

Хоч зроблені визначення сумарної поруватості силікажелів є тільки вступні, все ж вони цілком пасують до повної активності силікажелів. Лужні відзначаються максимальною поруватістю. Поруватість нейтральних трохи менша.

Мінімальна поруватість властива кислим силікажелам.

Супроти максимальної сумарної поруватості величина сорбції у лужних силікажелів з відзначеними попереду концентраціями досить мала. Зіставивши добути в нас дані про динамічну сорбційну здатність із сумарною поруватістю (повною активністю), змогли ми дійти певних висновків про особливості поруватості (їх визначає радіус пор) у лужних, нейтральних та кислих силікажелів.

Для того, щоб розпізнатися в добутому матеріалі, нам треба хоч дуже коротко розглянути основні теорії про сорбцію пари.

Теорія про сорбцію пари Полянї припускає, що від діяннн адсорбційних сил пара скраплюється на поверхні сорбенту.

Коли тиски пари малі, молекулі складаються в активних точках адсорбенту в мономолекулярний шар. Коли тиск більшає, мономолекулярний покрив більшає, аж поки вся поверхня укринється мономолекулярним рідким шаром.

Полянї припускає капілярну конденсацію тільки в деяких випадках, приміром, коли силікажель сорбує водяну пару (водніє).

Теорія капілярної конденсації, що її в основі розробив Зігмонді, уґрунтована на поверхневих явищах. Коли поруваті тіла (силікажелі, вугілля) сорбують пару, то пара (якщо тиски порівняно великі) конденсується в капілярах. В процесі конденсації виявляються сили взаємодії поміж молекул рідини в капілярах та молекул пари над ними. Вияв цих сил посилює велика кривина рідинного меніска у вузьких капілярах. Отже, величину сорбції пари визначає за теорією капілярної конденсації сконденсована в порах пара, коли не брати до уваги з не дуже малими тисками пари величину поверхневої адсорбції. На підставі цього об'єм увібраної рідини $w = \frac{a}{df}$.

де a величина сорбції, df —густість рідини. Якщо змочування пор повне, то величина a залежить тільки від радіусу пор сорбенту. Коли температура стала, то величина сорбції змінюється як до тиску пари: $a = \varphi(p)$ —рівняння ізотерми сорбції. Остаточно рівняння капілярної конденсації буде таке:

$$a = \varphi(r),$$

де r —радіус кривини рідинного меніску в капілярах. Кожному тиску пари відповідає такий радіус пор, або радіус кривини меніска, що для нього даний тиск дорівнює пружності насичення. Отже, якщо капілярна конденсація повна, то величина сорбції залежить тільки від радіуса капілярів.

В працях *Strick*¹ та *Cavack* і *Patrick*² доведено, що сорбція пари на силікажелі є результат капілярної конденсації. Силікажель, як речовина інертна, з дуже поруватою структурою, є чудесний сорбент.

Коли ґрунтуватися на теорії капілярної конденсації, то різницю в сорбційних властивостях кислих, нейтральних та лужних силікажелів треба пояснити різною величиною радіуса капілярів. Лужні силікажелі, що виявляють найменшу сорбційну здатність до відзначених попереду концентрацій і менших за них (зроблено вступні спроби з концентраціями 145—105 та 75 мг в л) на основі теорії капілярної конденсації відзначаються

¹ loc. cit.

² Journ. Am. Chem. Soc., 42. 946 (1920).

максимальним відсотком пор з таким радіусом, що для нього пружність пари наближається до пружности насичення бензолом в повітрі. У нейтральних та кислих силікажелів капіляри вужчі.

Відсоток пор із максимальним радіусом, відмінно від лужних силікажелів, де він доходить 85%, у нейтральних силікажелів дорівнює 45%, у кислих 14%. Про значення амоніаку та хлоридної кислоти, вживаних на збільшення активності силікажелів, ми говорили раніше. Розшир капілярів, що діється від пептизації желів, спричинюється до збільшення повної активності. Найбільш наочні є результати, добуті про кислі желі, промиті амоніаком. Тим часом, як повна активність дуже збільшена, величина сорбції з відзначеними попереду концентраціями дуже зменшена.

Активування лужних желів хлоридною кислотою не змінює величини динамічної сорбції, бо ці желі, ще коли утворюються, мають уже широкі капіляри.

Підсумовуючи сказане попереду, ми доходимо висновку, що желі із ширшими порами менш придатні на сорбцію пари із суміші з повітряними, ніж желі з вужчими порами (капілярами). Це нам пощастило потвердити ще деякими спробами.

Виготовлений у лабораторії нейтральний жель перед промиванням поділено на дві частини. Одну частину промивали, як звичайно, водою, а другу попереду висушували в температурі 60—120°, а потім уже промивали кип'ятінням у воді.

На підставі літературних даних та наших робіт попередне підсушування кислих та нейтральних силікажелів спричинюється до збільшення поруватости.

Сіль, що утворилася від взаємодіяння рідкого скла та кислоти, сповняє пори і не дає їм стискатися. Промитий після висушування жель (нейтральний або кислий) відзначається ширшими порами, ніж промитий перед висушуванням, бо в цьому другому під час висушування стискуватися ніщо не заважає. Виготовлений цим способом жель відзначається далеко більшою повною активністю. Коли відзначали величину сорбції динамічним способом, то з концентрацією 200 мг рівновага усталювалася задовго перед повним насиченням (сповнення всіх пор желю).

Таблиця 5

Назва желю	Концентрація бензолу	№ спроби	Швидкість повітряної течії	Повна активність до бензолу	Довжка на %
Нейтральний, промитий водою	200 мг в 1 л повітря	25	6 л за год	52,5	25,10
Нейтральний, висушений, потім промитий .	"	25	"	83,2	7,43

Вступні спроби, що ми зробили з адсорбцією газів CO_2 та NH_3 на силікажелях, дали цікаві результати.

Таблиця 6

Назва желю	Конц. CO_2	Швидкість повітряної течії	Темпер. насичення $^{\circ}\text{C}$	Загальна доважка на %	Доважка			
					Після 1 год. на %	Після 2 год. на %	Після 3 год. на %	Після 4 год. на %
Невтральн. . .	15 пов. : 1 CO_2	4 л за год	25	1,79	0,79	1,00	—	—
Кислий	15 пов. : 1 CO_2	.	25	2,38	0,84	0,53	0,79	0,22
Лужний	15 пов. : 1 CO_2	.	25	3,25	1,11	2,14	—	—
Невтральн. . .	15 пов. : 2 CO_2	.	25	0,94	0,69	0,22	0,23	—
Кислий	15 пов. : 2 CO_2	.	25	1,21	0,76	0,22	0,23	—
Лужний	15 пов. : 2 CO_2	.	25	2,37	1,88	0,11	0,22	0,37

Таблиця 7

Назва желю	NH_3	Швидкість повітр. течії	$^{\circ}\text{C}$ насичення	Загальна доважка на %	Доважка			
					Після 1 год.	Після 2 год.	Після 3 год.	Після 4 год.
Невтральн. жель .	0,0535 г в 1 л повітря	4 л за год.	25	5,25	4,57	0,50	0,068	0,11
Кислий жель	25	5,15	4,48	0,14	0,28	0,104
Лужний жель	25	8,88	8,00	0,49	0,27	0,21

Зроблено спроби з амоніаком та вуглецьIV-оксидом. Методика та прилад ті самі. Газову суміш (CO_2 + повітря) заздалегідь готували в газометрі.

Щоб добути суміш амоніяку з повітрям, ми продували повітря з певною швидкістю через 25% розчин амоніяку. Перевіряли кислі, невідні та лужні силікажелі. Виявилось, що максимальну доважку дають лужні желі. Взняши до уваги невеликі концентрації сорбованих газів у повітрі, адсорбційний процес, що тут діється, найшвидше можна пояснити поверхневими явищами. Капілярна конденсація, коли тут і буває, то тільки дуже невелика.

Добути результати ще раз потвердили наші висновки.

Лужні желі, що відзначаються максимальною поруватістю, удержують на своїй поверхні максимальну пайку газу.

Тепер робота в справі вивчення чинників, що позначаються на динамічній адсорбційній здатності, триває далі.

Не вважаючи на неповність добутих даних, ми все ж визнаємо за можливе зробити такі висновки:

1. Співзмінно з пайкою вжитої до коагуляції желю кислоти можна добути адсорбенти з різною вбиральною здатністю, що її спричинює об'єм пор та радіус капілярів.

2. Лужні желі за даними праці (Хармадар'ян та Марков) відзначаються структурою з найгрубшими порами, близькою до кристалічної.

Ці желі можна запропонувати на сорбцію з розчинів (знебарвлення).

3. Найделікатнішою дрібнопоруватою структурою відзначаються кислі силікажелі.

4. Нейтральні желі є середні щодо структури і мало різняться від кислих.

Вважаючи на особливості сорбційного процесу, ці силікажелі можна вживати на адсорбцію з не дужими малими (порівняно) тисками пари.

5. Від промивання кислих желів амоніаком, а лужних — хлоридною кислотою та попереднього підсушування нейтральних і кислих желів перед промиванням більшає повна активність желів через розшир їхніх капілярів. Коли пара сорбується із суміші з повітрям, то від розширу капілярів величина сорбції меншає.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

ZUR FRAGE ÜBER ADSORPTION DER DAMPFES (BENZOL) AUS DER LUFT DURCH ALKALISCHE, NEUTRALE UND SAUERE GELE.

M. O. Charmadarian und E. L. Koppelowitsch.

1. Abhängig von der Menge der zur Koagulation der Sillikagele verwendeten Säure, kann man Adsorbenten erhalten welche verschiedene Adsorptionsfähigkeit besitzen, die durch die Porenvolumina und die Kapillarenhalbmesser bedingt wird.

Die alkalischen Gele besitzen eine maximal grobporöse, sich zum Kristallinischen nähernde Struktur.

Diese Gele können für Adsorption aus Lösungen (Entfärbung) vorgeschlagen werden.

Die feinste kleinporöse Struktur besitzen säure Gele.

Neutrale Sillikagele nehmen eine mittlere Stellung ein, sich unbedeutend von Sauren unterscheidend.

2. Die Vergrößerung der vollen Aktivität als Ergebnis der Durchwaschung der sauren Gele mit Ammoniak, der Alkalischen — mit Salzsäure und einer vorhrehenden Trocknung der neutralen und sauren Gele — erfolgt auf Rechnung der Verbreitung der vorhandenen Kapillare. Bei Sorbtion von Dämpfen aus dem Luftstrom führt die Vergrößerung des Halbmessers von Kapillaren zur Verkleinerung der Sorbtionsgrösse.

К ВОПРОСУ ОБ АДСОРБЦИИ ПАРА (БЕНЗОЛА) ИЗ ВОЗДУХА ЩЕЛОЧНЫМИ, НЕЙТРАЛЬНЫМИ И КИСЛЫМИ СИЛИКАГЕЛЯМИ

М. О. Хармадарьян и Е. Л. Копелиович

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганич. коллоидов).

Реферат

Для получения силикагелей мы пользовались жидким стеклом 13° Вé и 10% соляной кислотой. При изменении количества прибавляемой кислоты нам удалось получить гели в кислой, нейтральной и щелочной среде.

Влияние среды выразилось в различных физических свойствах полученных гелей: наиболее твердыми и прозрачными оказались кислые, а хрупкими и мутными — щелочные гели.

Изучение статической (полной) активности различных силикагелей по бензолу показали наибольшую адсорбционную способность щелочных и наименьшую у кислых гелей. Предварительная сушка гелей до промывания ухудшает качество щелочных гелей, адсорбционная способность их значительно падает, почти в 5 раз; кислые и нейтральные дают некоторое повышение активности. Понижение активности у щелочных гелей вызывается присутствием в порах силиката натрия, который не вымывается после сушки. Повышение активности у кислых и нейтральных достигается тем, что соли, находящиеся в порах, в процессе сушки мешают сжатию геля.

Условия промывки оказывают различное влияние на активность гелей. По мере отмывания от электролитов и ионов хлора адсорбционная способность повышается. Горячая промывная вода оказывает благоприятное действие на повышение активности: она способствует быстрому вымыванию пор и обнажению поверхности геля.

Применение некоторых активизирующих веществ позволило сделать вывод о существовании избирательной активизации.

Щелочные гели активируются соляной кислотой, кислые аммиаком; повышение активности кислых гелей при промывке аммиаком возрастает почти в два раза. Аммиак оказывает пентизирующее действие на кислый гель. Действие кислоты наиболее ярко выражено при обработке геля осажденного минимумом кислоты, необходимой для коагулирования. По мере приближения к теоретически необходимому количеству для нейтрализации, активизирующее действие кислоты понижается. Нейтральные гели не активируются ни аммиаком, ни соляной кислотой.

Наряду с изучением статической адсорбционной способности различных силикагелей изучалась адсорбция при различ-

ных концентрациях паров в токе воздуха. Несмотря на значительную адсорбционную емкость щелочных гелей, они оказались худшими адсорбентами паров. При данной концентрации пара, наименьшее количество его до момента равновесия извлекают щелочные гели, наибольшее — кислые и нейтральные. Скорость сорбции для всех гелей падает к концу процесса. Активирующее действие различных веществ не оказывает почти никакого влияния на динамическую адсорбцию, за исключением кислых гелей промытых аммиаком. Динамическая адсорбция, по сравнению с кислыми, не активированными гелями, оказалась значительно пониженной.

Различная поглощательная способность гелей обусловлена объемами пор и радиусами капилляров. Щелочные гели обладают наибольшим объемом пор, кислые наименьшим (щел. реакция золя благоприятствует образованию геля с большей сумпористостью). Структура щелочных гелей приближается к кристаллической, они могут быть использованы для целей обесцвечивания. Наиболее тонкой, мелко пористой структурой обладают кислые гели, нейтральные занимают среднее место. Увеличение полной активности в результате промывания кислых гелей аммиаком и щелочных соляной кислотой происходит за счет расширения существующих капилляров.

ПРО ВПЛИВ ДОЗУВАННЯ ВИХІДНИХ МАТЕРІАЛІВ НА АКТИВНІСТЬ АЛЮМІНІЙ-ГІДРОКСИДУ

В. К. Марков

(Український інститут прикладної фізико-хімії. Лабораторія каталізи та неорганічних колоїдів).

Поміж метод добувати активну глинку найбільш уживана — це виготовляти її з натрій-алюмінату та з алюміній-сульфату за Вільшtedтером.

Суть першого способу та, що до кип'ячого розчину амоній-хлориду, дуже розмішуючи механічною мішалкою, приливають 0,5 еквіваленту чистого препарату натрій-алюмінату в формі 5% розчину його в воді. Після охолодження та відсисання на бюкнеровій лійці осад декантують водою, поки зовсім зникне реакція на Сі. Промитий, відфільтрований і висушений у 100—110° осад активують потім, прожарюючи в 400—420° в електропечі і охолодивши в струмені сухого повітря, зберігають у склянках із притертою затичкою.

Щоб виготувати алюміній-гідроксид із алюміній-сульфату, 500 г сульфату розчиняють у 1,5 л води. Розчин, нагрітий до кипіння, приливають, розмішуючи, до 5 л 20% амоніяку, підогрітого до 50°. Скінчивши приливання, нагрівають далі, перепускаючи протягом 5 годин через зреаговану мішанину водневий струмінь. Добутий продукт промивають 4-разовою декантацією 12—20 л дистильованої води; після цього в колбі обробляють його трьома л 20% амоніяку під час кип'ятіння з зворотним охолодником. До суміші під час кип'ятіння ступнево додають іще 1,5 л 20% амоніяку. Осад промивають потім 7 разів дистильованою водою, декантують і сушать над H_2SO_4 . Що ці методи складні, то цілком доцільно було б вишукати простіші способи виготовляти активну глинку.

Узявши до уваги, що в випадку з силікажелями дозування вихідних матеріалів найбільше позначається на активності продукту до паруватих речовин, ми впорядили низку спроб у цім напрямі з вихідними речовинами на добування алюміній-гідроксиду.

Щоб здійснити це завдання, ми осаджували алюміній-гідроксид із 12% розчину алюміній-сульфату різними пайками 25% амоніяку, сильно розмішуючи механічною мішалкою, в хатній температурі. Пластівчасто-желюватий осад $Al(OH)_3$ багато разів потім промивали гарячою дистильованою водою, поки зовсім зникала реакція на SO_4 . Висушений у t 110—120° продукт випробовували на його вбиральну силу статичним способом на бензолі.

Желі, виготовлені через осадження надмірною та недостатньою пайкою амоніяку, після шестиразової декантації починали дуже пептизуватися, а це утрудняло відмивання їх від амоній-сульфату. Крім цього, жель, осаджений недостатчею амоніяку, якщо його не відділяли від матеріці, дуже скоро знов розчинявся.

Жель, добутий через осадження еквівалентною пайкою амоніяку, пептизувався від промивання мало, і через це його цілком вільно можна було промивати на бюхнеровій лійці.

З доданої таблиці виразно бачимо різницю в активності желі алюміній-гідроксиду залежно від дозування вихідних речовин. в

ТАБЛИЦЯ

даних про вбирання бензолевої пари в $t^{\circ} = 18^{\circ}$ алюміній-гідроксидом, виготовленим з різними пайками вихідних речовин

Пайка амоніяку, прили- того до 200 см ³ 12 ⁰ /о Al ₂ (SO ₄) ₃	11	12	13	14	15	16	17	18	20	22	24	26
% убирання C ₆ H ₆ на наважку желю Al(OH) ₃ .	36	38	38	37,9	52	90,2	30	29	42	52	47	60,1

Із результатів наведеної тут спроби видно, що дозування вихідних продуктів, коли виготовляють активний алюміній-гідроксид, дуже позначається на активності продукту. Адсорбційна здатність залежно від пайки додаваного амоніяку більше спочатку до максимуму, потім меншає, а далі знову більше.

За тему і вказівки при виконанні цієї роботи висловлюю подяку завідателю лабораторії проф. М. О. Хармадар'яну.

Надійшло до редакції
25/XII 1932 р.

О ВЛИЯНИИ ДОЗИРОВКИ ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА АКТИВНОСТЬ ГИДРООКСИДА АЛЮМИНИЯ

В. К. Марков

Реферат

Изучалось влияние дозировки исходных веществ при изготовлении активного глинозема на его сорбционную силу.

Приведена таблица результатов поглощения паров бензола глиноземом, осажденным из раствора сернокислого алюминия различными объемами 25% аммиака.

Таблица показывает, что существуют оптимальные соотношения исходных веществ для активности глинозема.

ПЛАТИНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА СИЛИКАГЕЛЕ

М. О. Хармадарьян и Г. Д. Дахнюк

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

Из платиновых катализаторов, которые в настоящее время употребляются для контактного производства серной кислоты, применяются, главным образом, платинированный асбест и платинированный сульфат магния. В 1926 году впервые был введен американской фирмой „Silicagel Corporation“¹ платинированный силикагель.

Этот катализатор, давая хороший процент контактирования, оказался по данным Р. Томпсона² устойчивым против отравления мышьяком и содержал незначительный процент платины. Так приведенная из его работы таблица (табл. 1) дает сравнительные цифры процентного содержания платины в катализаторах и абсолютные количества ее, потребные для выработки 1 т моногидрата в сутки.

Таблица 1

СОДЕРЖАНИЕ ПЛАТИНЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ

Источн. газа	Платинированный MgSO ₄	Платинированный асбест		Платинированный силикагель
	Бримстон	Пириты	Бримстон	Пириты
Общ. содержание платины в 2 в катализаторе на 1 т моногидрата в сутки	169,8	194,4	155,4	60,0
Процентное содержание платины в катализаторах . .	0,248	около 7-8	около 7-8	0,075

Р. Томпсон, дискуссияруя вопрос о выгодности платиновых и ванадиевых катализаторов, указывает на то, что последние образцы катализаторов — платинированный силикагель — фирмы „Silicagel Corporation“ дают высокий процент контак-

¹ А. Р. 1683694; 1577187.

² Chem. Met. Eng. decemb., 705, (1931).

тирования, являются устойчивыми против отравления, удовлетворительно работают на газе с повышенной, против нормальной, (7 — 8%) концентрацией сернистого газа (контактирование достигает при газе от 10% SO_2 до 97%) и благодаря малому содержанию платины в катализаторе с успехом могут конкурировать с ванадиевыми катализаторами.

Исходя из данных работы Томпсона, большой интерес представляет разработка методики нанесения как можно малых количеств платины на силикагель для контактного производства серной кислоты, сохранив при этом нормальный процент превращения SO_2 в SO_3 .

Нанесение производилось из различно-полученных коллоидных растворов платины.

О применении коллоидной платины для получения катализаторов имеются указания как в патентной, так и в периодической литературе. Холмс и Рамзей¹ получали катализаторы с коллоидной платиной, восстановленной из платино-хлористоводородной кислоты формалином, нанесением по методу Холмса и Вильямса² на силикагель и асбест.

Для получения коллоидных растворов платины, мы исходили из четыреххлористой платины, восстанавливая последнюю различными восстановителями. В качестве таковых применялись: формалин, пирокатехин и гидразин-гидрат. Коллоидные растворы платины, восстановленной гидразин-гидратом, готовились в присутствии протальбиновокислого натрия, как защитного коллоида. Это давало нам возможность получать большие количества коллоидной платины, сухого препарата.

В зависимости от методов нанесения платины и от методов приготовления силикагеля, получались катализаторы той или иной степени активности.

Первая серия катализаторов — совместное осаждение платины и силикагеля — готовились следующим образом: заранее приготовленный коллоидный раствор платины, восстановленной формалином, приливали к 250 см^3 жидкого стекла 13° Вё и уже к этой смеси при энергичном перемешивании приливался 10% раствор соляной кислоты до нейтральной реакции; получался силикагель, содержащий коллоидную платину во всей своей массе.

Лоттермозер³ в своей работе дает рецепт приготовления коллоидной платины, восстановленной формалином. По этому рецепту к 75 см^3 раствора H_2PtCl_6 (0,6 г в л воды) приливают 4 см^3 0,2 н раствора едкого натра, доводят до кипения; удалив пламя прибавляют 5 см^3 формалина (1 см^3 40% в 100 см^3 воды), нагревают опять и при кипении приливают снова 5 см^3 такого же раствора формалина.

¹ Ind. Engin. Chem., 21, 850, (1929).

² Coll. Symposium. Monogr., vol. II, 288, (1924).

³ Ueber anorganische Colloide, Stuttgart, S. 33 (1901).

Так как раствор коллоидной платины по Лоттержозеру получается очень разбавленным и при приливании в жидкое стекло сильно-бы изменял концентрацию последнего, мы употребляли более концентрированные растворы $PtCl_4$, а соответственно и более концентрированный формалин.

Содержание платины в силикагеле колебалось в пределах от 1% — 0,01%.

Процент платины рассчитывался по отношению веса платины к весу сухого силикагеля, получающегося из 250 см³ жидкого стекла 13° Вé.

Приготовленные катализаторы различно отмывались от электролитов. 1-я группа не отмывалась совсем, 2-я—отмывалась наполовину (до 10 декантаций горячей дистиллированной водой) и 3-я—отмывалась до отрицательной реакции на хлор (около 20 декантаций горячей дистиллированной водой).

Все эти катализаторы сушились сначала при 50-70°С, а потом при 105-110°.

Приготовленные таким образом катализаторы испытывались на каталитическую активность.

Аппаратура для испытания контактирующей способности катализаторов представляет собой вертикальную трубку с диаметром в 20 мм, в которую загружается катализатор. Трубка с обоих концов закрывается шлифованными полыми стеклянными пробками, из которых верхняя соединена посредством стеклянных трубок через смеситель, через промывные склянки и измерительные приборы с баллоном со сжатым сернистым газом и с газометром, наполненным воздухом.

Через нижнюю пробку газы из контактного аппарата через трехходовый кран уходят в атмосферу. Трубка с катализатором вставлена в вертикальную электрическую печь, при помощи которой может нагреваться до нужной температуры.

При всех испытаниях каталитической активности, как в этой, так и в последующих сериях, объем катализатора составлял 30 см³, а высота слоя катализатора в трубке — 15 см.

Концентрация сернистого газа во входящих газах держалась всегда постоянной, а именно 6,9% SO_2 .

Концентрация SO_2 во входящих и выходящих газах измерялась посредством просасывания последних при помощи аспираторов через склянки с титрованным раствором иода, и по количеству вытекшей из аспиратора воды до момента обесцвечивания иода вычислялся процент содержащегося SO_2 в газах.

На этой серии катализаторов было установлено влияние отмывки, температуры и процента платины в катализаторе на активность его. (См. табл. 2, стр. 40).

Из таблицы видно, что степень активности катализатора возрастает со степенью отмывки последнего. Отмытый до отрицательной реакции на хлор катализатор дал наилучшие результаты контактирования.

Таблица 2

ЗАВИСИМОСТЬ КОНТАКТИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ
КАТАЛИЗАТОРА С 0,5% Pt ОТ ПРОМЫВКИ

t° кон- тактир.	Скорость газов в минуту	% SO ₂ во вход. газе	% контактирования		
			не отмы- тый	полуот- мыт.	отмытый от Cl'.
350	100 см ³	6,9	5,8	10,7	30,4
400	" "	6,9	8,7	22,6	69,0
450	" "	6,9	14,5	40,4	91,2
500	" "	6,9	14,3	39,5	90,8

В этой же таблице показана и зависимость активности катализатора от температуры. Температура около 450° является наиболее благоприятной для всех наших катализаторов.

Влияние процента платины в катализаторе показано в таблице 3.

Таблица 3

ВСЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ОТМЫТЫЕ ОТ Cl

№№ ката- лизат.	t° кон- тактир.	Скорость газов. в см ³	% SO ₂ во вход. газе	% кон- тактиро- вания
1% Pt	350	100	6,9	84,4
	400	100	6,9	96,5
	450	100	6,9	96,7
0,5% Pt	350	100	6,9	30,4
	400	100	6,9	69,0
	450	100	6,9	91,2
0,10% Pt	350	100	6,9	38,3
	400	100	6,9	54,6
	450	100	6,9	79,1
0,05% Pt	350	100	6,9	20,3
	400	100	6,9	24,6
	450	100	6,9	43,5
0,01% Pt	350	100	6,9	12,0
	400	100	6,9	19,4
	450	100	6,9	29,0

Из данных таблицы 3 легко сделать заключение, что с возрастанием процента платины в контактной массе процент контактирования возрастает, но все таки при содержании даже 1% платины, процент контактирования при 450° достигает только 96,7%, что является явно недостаточным.

Все катализаторы этой серии быстро (в течение 2-3 часов работы) снижают каталитическую способность.

Вторая серия катализаторов была приготовлена нанесением на силикагель платины из коллоидных растворов, приготовленных восстановлением формалином, пирокатехином и гидразингидратом в присутствии протальбиново-кислого натрия.

Коллоидный раствор платины, восстановленной пирокатехином по Генриху¹, приготавливался прибавлением к 50 см³/100 н раствора H₂PtCl₆, соды до слабо щелочной реакции и горячим смешивался с 7,5 см³/10 н раствора пирокатехина; полученный золь имел темно-коричневую окраску.

Для приготовления концентрированных зольей нами употреблялся 10% раствор четыреххлористой платины и после прибавления соды до слабо-щелочной реакции, приливался при нагревании равный объем 10% раствора пирокатехина.

Протальбиновокислый натрий приготавливался по методу С. Пааля²: 15 ч. едкого натрия растворяли в 500 ч. воды и в этот раствор малыми порциями вводили растертый в порошок 100 ч альбумина, все время взбалтывая. Нагревали на водяной бане до тех пор, пока все растворится. Отфильтровывали и к фильтрату в большой фарфоровой чашке прибавляли разбавленную уксусную кислоту до выпадения осадка. Оставляли стоять двенадцать часов. Осадок фильтровали и промывали малым количеством воды. Осадок представляет собой протальбиновую кислоту.

Для получения натровой соли сырую протальбиновую кислоту растворяли в растворе едкого натрия и после диализа предварительно упарив на водяной бане, доупаривали в вакуумном эксикаторе, или высаливали натровую соль спиртом.

Коллоидная платина в присутствии протальбиновокислого натрия приготавливалась также по методу С. Пааля и Амбергера³: 1 г протальбиновокислого натрия растворяли в 30-кратном количестве воды, прибавляли немного больше (больше 1 г) едкого натрия для связывания хлора в платинохлористоводородной кислоте. К щелочной жидкости прибавляли 2 г H₂PtCl₆, растворенный в малом количестве воды. Чистый темно-коричневый раствор смешивали с незначительным избытком гидразингидрата, который окрашивался в темный цвет с выделением газов и пены.

¹ Ber. 36, 609, (1903).

² Ber. 35, 2195, (1902).

³ Ber. 37, 124, (1904).

Редукция заканчивалась в короткий срок и темная в падающем свете непрозрачная жидкость, а в проходящем свете в тонком слое — коричневая, подвергалась диализу.

Содержимое диализатора концентрировалось на водяной бане и сушилось в вакуумэксикаторе. Получался препарат в виде черных блестящих пластинок, легко растворимый в воде. Сухой препарат содержал около 50% платины.

Для получения катализаторов в каждом отдельном случае отвешивали нужные количества платины, растворяли в воде и прибавляли к жидкому стеклу.

Все катализаторы, предварительно подсушенные при комнатной температуре, а затем в течение 4-5 часов при температуре 50—70°, отмывались горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлор.

Отмытые катализаторы медленно просушивались сначала при 50—70°, а потом при 105—110°. Каждый катализатор перед загрузкой в контактный аппарат прокаливался при температуре 400—450° в течение 45—50 минут.

Результаты испытания каталитической способности катализаторов сведены в таблице 4.

Таблица 4

Какая платина	Температура контактир.	Скорость газов в минуту в см ³	% контактирования		
			0,5% Pt	0,3% Pt	0,1% Pt
Pt восст. формалин.	350	150	75,5	72,3	76,5
	400	"	90,4	87,3	83,0
	450	"	97,1	96,3	94,3
Pt восстан. пирокатехном	350	"	84,3	77,4	38,3
	400	"	90,3	93,6	60,7
	450	"	97,1	96,6	87,8
Pt восстан. гидразин-гидратом в присут. протальб. кислого натрия	350	"	96,8	86,8	90,7
	400	"	98,8	95,0	93,0
	450	"	98,96	98,4	97,4

Катализатор, содержащий коллоидную платину, восстановленную гидразин-гидратом в присутствии протальбиново-кислого натрия, дал наилучшие результаты. В этих катализаторах уменьшение количества платины не так резко снижает процент контактирования и катализатор с 0,1% платины дает уже 97,4% контактирования, что является вполне приемлемым. Этот катализатор испытывался в течение двух суток и дал незначитель-

ное снижение контактирующего действия. После продувания воздухом контактирующая способность почти восстановилась.

Таблица 5

т° контактир.	Скорость газов	% SO ₂ во вход. газе	Начальн. контактир.	Через 4 часа	Через сутки	После продувания воздуха
450°	150 см ³	6,9	97,4	97,1%	95,7%	96,8%

Остальные катализаторы особенно с содержанием 0,1% платины дали менее эффективные результаты.

Если сопоставить катализаторы с 0,6% и 0,1% платины, восстановление формалином первой и второй серий, то можно сделать заключение, что предварительная сушка до отмывания имеет огромное значение для контактирующей способности.

В наших предыдущих работах ¹, а также в работах Фелльса ² есть указания на то, что подсушка силикагеля перед отмыванием влияет на активность последнего, а, следовательно, и на пористость такового, в смысле увеличения пор, чему способствуют находящиеся в свежеприготовленном силикагеле соли, препятствуя в той или иной мере сжатию капилляров при сушке.

В нашем случае, когда платина размещена в силикагеле, важно чтобы поры последнего были возможно больше, что будет увеличивать количество платины, находящейся на поверхности носителя, а тем самым и активность катализатора.

Таблица 6

Название катал.	т° конт.	% SO ₂ во вход. газе	% контактирования	
			Не подсуш.	Подсушен.
0,5% Pt восстан. форм.	350	6,9	30,4	75,5
	400	"	69,0	90,4
	450	"	91,2	97,1
0,1% Pt восст. формал.	350	"	38,3	76,5
	400	"	54,6	83,0
	450	"	79,1	94,3

Как видно из таблицы, катализаторы второй серии гораздо более активны, что, вероятно, обуславливается более развитой поверхностью носителя силикагеля.

¹ Ж. хим. пром., 1579 (1930), № 7 (1932).

² Journ. phys. Ch., март (1925).

Желая выяснить влияние природы силикагеля на активность катализатора, коллоидная платина наносилась на кислый силикагель¹, вместо нейтрального, как это было в предыдущих опытах.

Катализатор на кислом геле был приготовлен с содержанием 0,1% Pt. При испытании этот катализатор дал 95,8% контактирования, немного меньше чем на нейтральном и в течение нескольких дней не наблюдалось снижения контактирующей способности.

Работы в направлении дальнейшего выяснения влияния методов получения и обработки силикагеля на активность катализатора, а также работы по выяснению влияния различных отравителей на катализатор и борьбы с ними, нами будут продолжаться в дальнейшем.

Выводы

Получены платиновые катализаторы на силикагеле со сниженным количеством платины, контактирующая способность которых не уступает существующим сейчас в контактном производстве серной кислоты катализаторам с высоким содержанием платины.

Надійшло до редакції
17/XI—1932 р.

PLATINKATALISATOR AUF SILIKAGEL

M. O. Charmadarjan und G. D. Dachnjuk

1. Es wurden Platinkatalysatoren auf Silikagel untersucht, zwecks Herabsetzung der Menge von Platin in den Katalysatoren für Schwefelsävekontaktverfahren.

2. Es wurden verschieden hugestellte Kolloidlösungen von Platin mittels gemeinsamer Fällung auf Silikagel aufgetragen.

3. Es wurde der Einfluss von Methoden der Gewinnung kolloidale Platin auf die Aktivität des Katalysators studiert.

4. Platinkatalysatoren auf Silikagel mit verringerter Platinmenge urden gewonnen deren kontaktierende Fähigkeit nicht den gegenwärtig in der Kontaktindustrie der Schwefelsäure bestehenden Katalysatoren mit hohem Platingehalt steht.

¹ Хармадарьян и Копелиович. Ж. хим. пром., 1484, (1930).

О НЕКОТОРЫХ ЯВЛЕНИЯХ ПРИ ДВИЖЕНИИ ОДНОГО ИЗ ЭЛЕКТРОДОВ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

М. О. Хармадарьян и Б. И. Первушин

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализ и неорганических коллоидов).

В одной из предыдущих работ¹ нами изучалось возникновение электрического тока в замкнутой цепи при движении в электролите одного из электродов. Эти токи, возникновение которых обусловлено появлением разности потенциалов между электродами в электролите, названы нами для краткости — токами движения. Electroдами служили платиновые пластинки, а электролитами $1/10$ н растворы кислот. Движущийся электрод по отношению к неподвижному во взятых кислотах был отрицательным. Электродвижущая сила, возникающая на электродах, зависела от взятой кислоты и значительно увеличивалась,

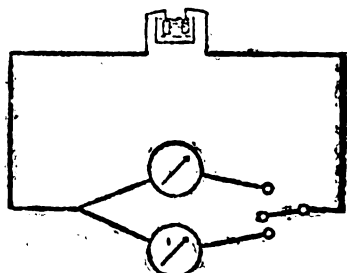


Рис. 1

если растворы предварительно подвергались электролизу. В растворе же соляной кислоты, подвергнутой предварительному электролизу, движущийся электрод оказался положительным. В той же работе было замечено, что электрический ток возникает и в том случае, если электролит насыщать некоторое время газообразным водородом, пропуская его пузырьками при помощи оттянутой стеклянной трубки. Этот ток в зависимости от условий опыта имеет различную величину, различное время существования и обладает способностью к „инверсии“, т. е. может изменять свое направление во времени. Как и в первой работе в большинстве опыты производились и электродами из гладкой платины в виде двух пластинок по 1 см^2 , укрепленных на платиновых проволоках; электролитом служил $1/10$ н H_2SO_4 . Так как на токи движения оказывало влияние состояние поверхности электродов, то начальным исходным состоянием в опытах избрано было состояние поверхности, в которое они приходят

¹ Zt. f. Elekt., Bd. 36, № 4, 248 (1920)

после прокаливания на газовой горелке Бунзена и остывания на воздухе. Это состояние мы признали достаточно стабильным и поэтому электроды перед опытом прокаливались и после остывания тотчас же погружались в электролит. Инверсия токов движения происходит следующим образом: в начале движущийся электрод в электролите, насыщенном водородом, после того как миновали кратковременные переходные процессы, связанные со смачиванием сухой поверхности электрода электролитом, в течение некоторого промежутка времени отрицателен. Обозначим это — током первого направления. Но по истечении нескольких минут токи движения первого направления ослабевают и наконец исчезают. Затем начинают возникать с малых значений токи противоположного направления (ток второго направления — движущийся электрод теперь положителен). Они постепенно принимают все большие и большие значения, достигают своего максимума (45 микроампер при 45 милливольтах напряжения), после чего наступает их ослабление. Если электроды, после инверсии и ослабления тока второго направления, вынуть из электролита и привести их в начальное состояние, то, после вставления их в электролит, повторяется та же самая картина возникновения токов движения первого направления и инверсия их на токи второго направления. Таким образом, приведение электродов к начальному состоянию, при том же состоянии жидкости позволяет повторить все стадии изменения тока сначала.

Необходимым условием инверсии является определенное „водородное“ состояние электролита. Непосредственно перед каждым опытом, в электролите растворялось то или иное количество водорода, путем пропускания его пузырьками при помощи капиллярной трубки. Когда водород пропускался в жидкость в течение очень короткого промежутка времени (1 секунда), то токи движения имеют одно только первое направление (движущийся — отрицателен) и слабы по величине. При вторичном пропускании водорода (увеличение его концентрации в жидкости) получается ток первого направления уже гораздо большей величины, но все таки еще не инвертирующий на ток второго направления. При дальнейших пропусканиях движущийся электрод сперва так же отрицателен, но после некоторого времени пребывания электродов в жидкости, величина вызываемого тока движения достигает своего максимума, затем начинает ослабевать и вскоре доходит до нуля. Последующее пропускание водорода вызывает отрицательное направление тока, которое ослабевает до нуля. Ток отрицательного направления инвертируется на слабое положительное направление. За каждым последующим пропусканием водорода (электроды тоже каждый раз приводятся к начальному состоянию) все предыдущие явления токов движения повторяются, а ток положительного направления в каждом новом опыте близится к своему максимуму.

При недостаточных концентрациях токи движения первого направления инвертируют на положительные, не достигающие больших величин. При самых же малых концентрациях токи движения имеют отрицательное направление и инверсии не наблюдается. Явления токов движения иллюстрируются следующими графиками, которые проведены в порядке возрастания концентрации водорода.

Период существования токов движения первого направления (движущейся — минус) весьма различен в разных случаях. Иногда его не удавалось обнаружить. Возможно, что в этих случаях период их существования настолько мал, что они замаскированы токами, возникающими вследствие смачивания сухих электродов электролитом. Иногда же с момента вставления электродов в жидкость до наступления инверсии проходило до 30 минут. В тех же случаях когда инверсия не наступала (когда концентрация водорода мала) токи первого направления могут быть вызываемы в течение нескольких часов, пока электролит не потеряет свой водород путем диффузии его в воздух.

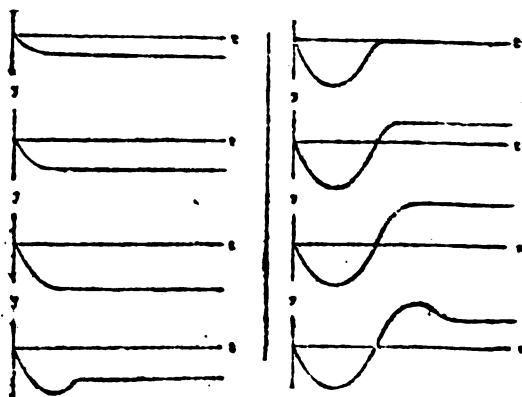


Рис. 2

С целью ускорения диффузии применялось продувание через электролит пузырьков воздуха. Электролит взят достаточно насыщенным водородом, т. е. такой, в котором появляются все фазы токов движения. Воздух продувался отдельными кратковременными приемами и за каждым продуванием электролит испытывался электродами, приведенными в начальное состояние. Результаты даны в таблице 1 в микроамперах. Величины этой таблицы соответствуют величинам ординат горизонтальных частей предыдущих графиков.

Таблица 1

До продувания.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+5	+4	+2	0	-5,2	-3,2	-0,2	-0,6	-0,3	-0,16	-0,08

не инвертирует.

Таким образом продувание воздуха возвращает электролит к первоначальному состоянию, в каком он был до насыщения его водородом. При этом, электролит последовательно теряет

способность давать сначала те фазы токов движения, которые бывают при значительных концентрациях водорода, а затем и те, которые бывают при меньших концентрациях. В конце концов токи движения настолько ослабевают, что их нельзя обнаружить как и в свежем растворе электролита.

Такой раствор, потерявший способность давать токи движения, приобретает их вновь и в той же последовательности, когда его снова насыщают водородом, ничем не отличаясь от свежего раствора.

По токам движения удавалось различить относительную концентрацию водорода в свеженасыщенных порциях жидкости. Токи движения наблюдались и с электродами из других металлов, но здесь предварительного насыщения электролита водородом уже не требовалось.

В литературе¹ имеется ряд работ, указывающих на возможность определения электрокинетического потенциала при движении электродов в жидкости. Это дало основание рассматривать наблюдаемые явления, как возникновение электрокинетического потенциала, связанного с растворенным водородом. Проводя аналогию с коллоидной частицей, можно платиновый электрод рассматривать как большую мицеллу с внутренним неподвижным слоем, состоящим из ионов водорода и наружным диффузным слоем, состоящим из молекул водорода. Как коллоидная частица в зависимости от количества прибавляемого электролита может менять свой заряд, так и платиновая пластинка под влиянием растворенного водорода имеет не только различные величины потенциала, но может менять и свой знак. Считая правильным такое объяснение явлений токов движения приходится допустить некоторую полярность растворенного в электролите водорода.

Выводы:

1. При движении одного из электродов в электролите (кислота) возникают электрические токи различного направления.
2. Направление и характер токов зависит от состояния электролита—насыщен ли он водородом или нет. При малых концентрациях водорода движущийся электрод отрицателен, при больших концентрациях отрицательный движущийся электрод во времени становится положительным. Возникающие при этом токи меняют свое направление.
3. Явления изменения направления токов движения, зависящие от количества растворенного водорода, аналогичны изменению зарядов коллоидных частиц от прибавления к ним электролитов.
4. Водород в растворе кислот обладает некоторой полярностью.

Надійшло до редакції
17/XI-1932 р.

ÜBER EINIGE ERSCHEINUNGEN BEI BEWEGUNG EINER DER ELEKTRODEN IM ELEKTROLYT UND DAS ELEKTROKINETISCHE POTENTIAL.

M. O. Charmadarian und B. I. Perwuschin

(Ukrainisches Institut der angewandten physikalischen Chemie, Laboratorium der Katalyse und anorganischer Kolloide)

Bei der Bewegung einer der Elektroden im Elektrolyt (Säure) entstehen elektrische Ströme verschiedener Richtung.

Die Richtung und die Art der Ströme hängt vom Zustand des Elektrolyten ab, ob er mit Wasserstoff gesättigt ist, oder nicht. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen ist die bewegliche Elektrode mit der Zeit positiv. Die dabei entstehenden Ströme ver-negativ, bei grossen Konzentrationen — wird die negative bewegliche ändern ihre Richtung.

Die Erscheinungen der Veränderung der Richtung der Bewegungsströme, die von der gelösten Wasserstoffmenge abhängen, sind analog der Veränderung der Ladungen der Kolloidteilchen welche dem Elektrolyten zugesetzt sind.

Der Wasserstoff besitzt in Säurelösungen eine gewisse Polarität.

УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

Том VIII

1933 рік

Кн. 1

ВАНАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СЕРНОКИСЛОТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

М. О. Хармадарьян и К. И. Бродович

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

В связи с ростом сернокислотной промышленности вопрос об отыскании нового катализатора, стойкого по отношению к контактными ядам, в том числе и к мышьяку, и дающего высокий % превращения, заслуживает особого внимания.

Катализатор, удовлетворяющий вышеуказанным требованиям, удешевит производство контактной серной кислоты, снизив значительно расходы по очистке газовой смеси.

Судя по литературным данным, хотя и противоречивым, этому требованию удовлетворяют „ванадиевые катализаторы“. Впервые фирме G. de Häene¹ и Häussermann² предложили применить ванадий в сернокислотном производстве. Küster и Franke³ показали, что катализатор из V_2O_5 работает лучше, чем Fe_2O_3 . Nickells⁴ в качестве контактной массы применяет силикаты ванадия, дающие до 98% превращения SO_2 . По утверждению автора катализатор не отравлялся мышьяком и хлористым водородом. Встречающееся в иностранной литературе большое число патентов по изготовлению ванадиевых масс сводится к нанесению различными способами V_2O_5 на различных носителях вместе с другими солями или без них, к применению в качестве контактной массы различных солей ванадия и их смесей, также силикатов ванадия⁵.

¹ DRP 128616.

² Chem. Zt., 6, (1902)

³ Zt. f. anorg. Ch., 453 (1905)

⁴ Chem. Met. Eng. № 3(1928)

⁵ Патенты см. Oskar Kausch. Die Kontaktstoffe u. s. w. Digitized by Google

В С. А. С. Ш. ванадиевые контактные массы применяются даже на заводских установках. На ванадиевых контактах работают: завод С-Луи (по способу Монсанто), в Балтиморе (масса Сельдена) и завод в Седбери в Канаде.

Наиболее обстоятельно Neimann и его ученики¹ изучали контактирующую способность различных соединений ванадия в зависимости от температуры, скорости газовой смеси, проводя при этом сравнительную оценку активности ванадия с другими контактирующими веществами.

По данным Neimann'a² V_2O_5 — Ag_2VO_4 и $Cu_2(VO_4)_2$, примененные в качестве катализаторов, не являются стойкими по отношению к As_2O_3 .

Сейчас еще не имеется достаточно лабораторных данных для построения кривых, о которых говорит Neimann, но зато имеется много производственных данных, показывающих относительную активность платины и ванадия и дающих им сравнительную оценку.

Судя по американским данным, платинированный серноокислый магний имеет одинаковую производственную характеристику³ наряду с ванадием. Платина теряет некоторую часть своей активности вследствие отравления небольшими количествами мышьяка и хлора, которые не задерживаются очистителями. На ванадий эти яды не действуют и его активность в производственных условиях может оставаться без изменения в течение 5 лет. В результате такого постоянства ванадий дает более высокий % превращения, чем платина.

К сожалению, о самом способе приготовления ванадиевой массы иностранные источники говорят весьма туманно, поэтому все эти данные требуют предварительно тщательной экспериментальной проверки, принимая во внимание еще противоречивые сведения об отравляемости ванадиевых контактов, имеющих в литературе.

В последние годы в нашей периодической литературе появился ряд статей по вопросу о способах приготовления и применения ванадиевых катализаторов.

Ададуrow и его ученики⁴ разработал ряд контактных масс, из которых наиболее подробно описаны ими: нанесение активного слоя, пятиоксида ванадия на шамот и комбинированный катализатор, называемый авторами станно-цеолитом ванадия, содержащий 30% SiO_2 , 15% SnO_2 и 5% V_2O_5 .

К сожалению, наши предварительные опыты по приготовлению указанных контактных масс по методу Ададуrowа

¹ Zt. f. Elekt., 34, 696. (1929), 35, 42. (1929).

² Zt. f. Elekt., 36, 87, (1930).

³ Vanadium Catalyst for Sulfuric Acid. T. R. Harner (1930).

⁴ Ж. Пр. Хим. № 1 (1930), Ж. Пр. Хим., том IV, вып. 5 (1931). Ж. хим. пром., № 8 (1930). Технические новости, № 13—14 (1929).

при их проверке не дали положительных результатов (см. табл. 1).

V_2O_5 осаждался на 10 г шамота.

Таблица 1

№№	Способ нанесения	Свойства контактной массы	Условия опыта				
			о ₁ , SO ₂	Скор. SO ₂ в см ³	% контактиров.		
					400°	450°	500°
1	V_2O_5 осажден на шамоте из раствора NH_4VO_3 кипячением одним эквивалентом HCl. 6	Фиксация не полная. Только частичное прилипание. Водой не смывается. Коагуляция моментальная.	6,9	150	7,8	8,0	8,2
2	2-мя эквивалентами HCl.	Фиксация заметно большая, но не полная, V_2O_5 слегка смывается водой.	6,9	100	12,3	10,4	13,7
3	3-мя эквивалентами HCl.	Фиксация большая.	5,4	100	28,0	—	29,9
4	V_2O_5 осажден из раствора золя (приготовл. по Vanino) кипячением в отсутствии кислоты, коагуляция через 1/2 ч., через 1 час V_2O_5 частично восстановился.	Фиксация не полная. При высушивании V_2O_5 частично высыпается из пор.	6,9	110	—	13,0	12,9
5	Тоже по 1 эквив. кислоты. Коагуляция через 15 мин. при кипячении. Восстановление незначительное.	Фиксация слабая. Адсорбированный V_2O_5 . Держится прочно.	7,0	150	—	9,3	9,3
6	2-мя эквивалентами кислоты. Коагуляция моментальная.	—	6,9	150	5,6	—	6,7

Приготовленный по указанному соотношению (SiO_2 — 30%, SnO_2 — 15%, V_2O_5 — 5%) станно-цеолит ванадия также не дал

положительных результатов. При крепости 6,9% и скорости 200 см³ в мин. он дал всего 17,4—17,7% контактирования в промежутках температур 400—500°.

Сохраняя те же соотношения между компонентами и метод приготовления, только заменяя олово другими металлами, был приготовлен ряд катализаторов и проверена контактирующая способность их (см. табл. 2).

Проверка контактирующей способности катализаторов проводилась в контактном приборе путем определения крепости SO₂ до и после контакта иодометрическим путем. Скорость входящей газовой смеси определялась при помощи реометра. Придерживаясь постоянной скорости и загружая определенное количество контактной массы для определенной крепости газа всегда может быть вычислена объемная скорость газовой смеси.

Таблица 2

№№	Название катализатора	Условия опыта				
		% SO ₂	Скор. SO ₂	% контактирования		
				400°	450°	500°
1	Железо-цеолит-ванадия	10,0	200	47,0	35,0	34,6
2	Никкель - " "	"	"	не конт.	51,2	47,0
3	Кобальт - " "	"	"	57,4	47,0	не конт.
4	Алюмо - " "	8,0	"	34,5	33,0	24,6
5	Урано - " "	7,0	"	—	91,0	—
6	Плюмбо - " "	7,9	"	84,4	99,2	98,0

Таким образом из всех комбинированных катализаторов наибольший эффект дал катализатор № 5 и № 6 (условно обозначаем его Pb—Si—V), что заставило нас заняться вопросом о методах его приготовления, а также изучения его физических и химических свойств. Поэтому были изучены: температурные условия осаждения и сушки катализатора и влияние промывки как до, так и после сушки.

Как показали опыты, температура осаждения и температура сушки не оказывает заметного влияния на процент контактирования, но сильно влияет на физические свойства катализатора. Осажденные на холоду и при кипячении массы оказываются чрезвычайно хрупкими и быстро рассыпаются в порошок. Приготовленные же при 60—70° массы обладают большей прочностью и не только не рассыпаются на воздухе, но и не рассыпаются при кипячении в воде. Температура сушки также оказывает влияние лишь на физические свойства катализатора. Наиболее стойкие массы получаются при постепенном поднятии температуры сушки после предварительного подсыхания на воздухе.

Промывка же катализатора, как показали опыты, оказывает отрицательное влияние не только на физические свойства катализатора, но и сильно понижает процент контактирования.

Об изменении активности катализатора может свидетельствовать таблица 4.

Промывка катализаторов во всех случаях производилась до формовки и сушки, т. е. непосредственно после осаждения.

Таблица 3

$T^{\circ} = 450^{\circ}$, Скорость $SO_2 = 200 - 250 \text{ см}^3$ в мин.

№№	Название:	% контактирования.	
		Не промыт.	Промыт.
1	Никкель-цеолит-ванадия	51,2	40
2	Кобальт- " "	47,0	23
3	Алюмо- " "	33,0	15
4	Урано- " "	91,0	24
5	Плюмбо- " "	99,2	65

Полученные данные о влиянии различных факторов привели к следующему способу приготовления комбинированного катализатора.

В раствор жидкого стекла $13^{\circ} \text{Be}'$ в количестве 250 см^3 при помешивании вводилась навеска азотно-кислого свинца ($2,9 \text{ г}$) (впоследствии он был заменен уксуснокислым) при нагревании до $60 - 70^{\circ}$. Затем туда же приливался раствор ванадата аммония ($1,28 \text{ г}$). Навеска NH_4VO_3 растворялась в возможно малом объеме воды при нагревании. Затем вся масса подвергалась перемешиванию, после чего ко всей массе приливалось $10\% H_2SO_4$ из расчета на полную нейтрализацию. Вся масса при этом застывала в виде плотного студня. Полученный таким образом гель отжимался на полотняном фильтре, формовался в виде колбасиков и подвергался сушке сперва на воздухе, а затем в сушильном шкафу при постепенном поднятии температуры.

Катализатор, приготовленный по приведенному методу, был подвергнут длительному испытанию на стойкость. При постоянной скорости входящего газа и крепости в пределах $7 - 8\%$ производились определения процента прореагировавшего SO_2 в течение нескольких дней. Катализатор не обнаружил стойкости. Его активная способность начала сперва медленно, затем все быстрее падать, что наглядно изображено на кривой. (Рис. 1., таб. 4).

Таблица 4

$T^{\circ} = 450^{\circ}$, скорость $200 - 250 \text{ см}^3$ в минуту

Дни	1	2	3	4	5	6	7	8
% контакт.	99,0	85,0	77,0	63,4	42,0	39,0	36,1	29,0
% конт. после приучения	99,0	95,0	92,0	88,0	84,5	79,0	—	—

Опыты, имевшие цель сделать стойким найденный катализатор, обнаружили, что это можно достичь путем посте-

пенного „приучения“ катализатора к крепким газам, начиная с самых небольших концентраций. В то время, как контактирующая способность катализатора без приучения падала в виде достаточно крутой кривой (кривая № 1 рис. 1), после „приучения“ катализатор становился в значительной степени более стойким

и активность его изменялась в виде кривой, очень медленно спускающейся к оси абсцисс (кривая № 2, рис. 1, табл. 4).

Но так как после „приучения“ контактная масса все же не оказалась достаточно стойкой, был выдвинут вопрос о стабилизаторах и активаторах, могущих сделать указанный состав стойким и активным.

В качестве таковых были применены следующие соли:

CuCl_2 , Cu_2Cl_2 , CuSO_4 , CdCl_2 ,
 MgCl_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
 CrCl_3 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 ,
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, MnCl_2 , MnSO_4 ,
 K_2SO_4 , $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, OK_3 , SO_4
 и др.

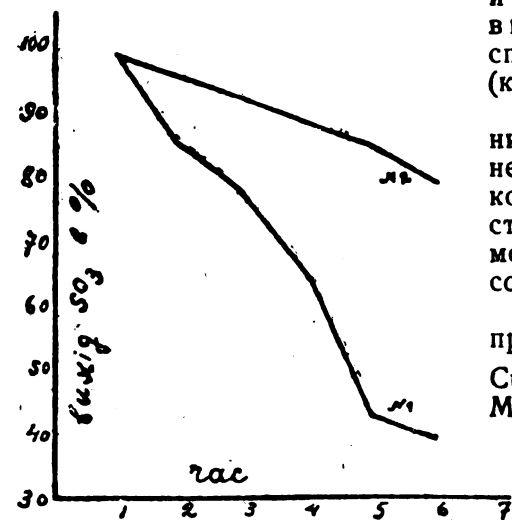


Рис. 1

Сравнительно удовлетворительные результаты дали K_2SO_4 , CuCl_2 и CuSO_4 и вполне удовлетворительный результат — K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Прибавленные в количестве 0,5 г. квасцы делают катализатор более стойким и повышают процент контактирования. Влияние активатора на процент контактирования и на стойкость его ко времени, приведены в таблице 5.

Таблица 5

Активаторы.	% контактирования			
	Первый день	Второй день	Третий день	Четвертый день
CuCl_2	98,6	89,5	56,7	не опр.
AlCl_3	99,0	85,1	75,3	"
K_2SO_4	99,2	96,4	90,3	"
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	99,1	98,9	98,3	97,6

Однако необходимо отметить тот факт, что даже в случае содержания активатора (квасцов) „приучение“ играет определенную положительную роль. Измерение контактирующей способности катализатора после его „приучения“ в течение четырех дней давали высокий процент контактирования (99,2), который все время держался на прямой, параллельной оси абсцисс.

Роль активатора и „приучения“ изображена кривыми № 1 и № 2 рис. 2 (Данные для кривой № 1 взяты из табл. 4).

Для найденного катализатора была получена температурная кривая. При объеме катализатора 20 см³ и скорости входящего

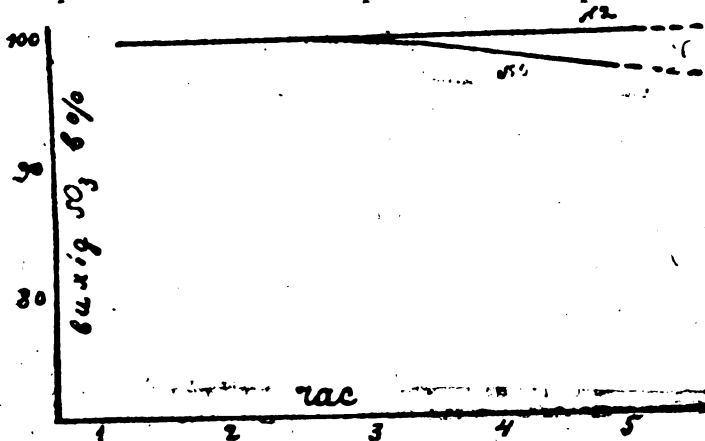


Рис. 2

газа, колебавшейся в пределах 250—300 см³ в мин., производились измерения входящего и выходящего SO₂ через опреде-



Рис. 3

ленные промежутки времени при температурах, начиная с 395—555°. Результаты этих опытов сведены в таблице 6, рис. 3.

Таблица 6

Т°	395°	420°	430°	440°	450°	490°	500°	550°	555°
% конт	98,0	98,2	98,9	99,9	99,4	97,6	97,1	96,5	96,3

Приготовленный катализатор был подвергнут длительной обработке паром в целях выяснения его стойкости по отношению к последнему. При этом оказалось, что введение пара не оказывает отрицательного влияния на стойкость катализатора. Количество пара, начиная с 5% было доведено до 15 и при всех испытанных температурах выход SO_2 почти не изменился (см. табл. 7).

Таблица 7

$T^\circ = 450^\circ$
 Скорость 250 — 300 см^3 в минуту
 Объем кат. 20 см^3
 Крепость $\text{SO}_2 = 7 - 8\%$
 Количество пара 5 — 15%

T°	395°	420°	430°	440°	450°	490°	500°	550°	555°
% конт.	98,1	98,6	98,9	99,0	99,2	97,4	96,0	93,0	92,4

Таким образом введение до 15% пара не оказывает влияния на выход SO_2 , что указывает на стойкость катализатора к водяному пару.

Выводы:

1. Ванадий является катализатором в процессе окисления SO_2 в SO_3 .
2. Наилучшим из катализаторов в этом процессе является комбинированная ванадиевая масса, приготовляемая на жидком стекле в комбинации с солями свинца.
3. Ванадиевая масса не является стойкой и в течение небольшого промежутка времени теряет свою активность.
4. Прибавление активатора к этой массе делает ее более стойкой.
5. Ванадиевая масса приобретает постоянную активность при постепенном „приучении“ ее к крепкому газу, начиная с самых слабых концентраций его.

Надійшло до редакції
 17/XI 1932 р.

VANADIUMKATALYSATOREN IN DER SCHWEFELSAUREINDUSTRIE

1. Vanadium dient als Katalysator in der Schwefelsäureindustrie nach der Kontaktmethode.
2. Die allerbesten Ausbeuten an Schwefelanhidrids werden gewonnen im Falle der Verwendung von Katalysator eines kombinier-

ten Kiesel — Blei — Vanadium — Komplexes, welcher 98 — 99% der Kontaktierung ergibt.

3. Die Masse besitzt keine beständige Aktivität im Falle ihrer Bearbeitung mittels Gasen von hoher Konzentration.

4. Aktivatorzusätze machen die Masse bedeutend beständiger.

5. Die Vanadiummasse gewinnt beständige Aktivität durch stufenweise Behandlung mit Gas immer stärkerer Konzentration beginnend mit der niedrigsten Konzentration.

МАРГАНЕЦ, КАК КАТАЛИЗАТОР В СЕРНОКИСЛОТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

М. О. Хармадарьян и К. И. Бродович

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

В периодической, так и в патентной литературе имеются многочисленные указания о применении различных окислов и соединений металлов и их смесей в качестве катализаторов для окисления сернистого газа¹. В частности о применении окислов марганца, нанесенных на пемзе или мелко раздробленной предварительно прокаленной окиси марганца, упоминается в английских патентах 1848—1854 г. Winkler² пропитывает азбест $MnCl_2$ и после сушки погружает в раствор белильной извести, прокаливает и промывает полученную контактную массу. Patrik³ осаждает гели стекла солями марганца или смесью солей марганца и железа. E. I. Russel u N. Smith⁴ доказывают возможность при обыкновенной температуре окислять SO_2 окисью марганца. Контактующая способность зависит от условий образования контактной массы. Свеже осажденные окислы дают низкий процент контактирования. Продолжительная сушка значительно повышает активность катализатора.

Получение катализаторов отличных от платины и ванадия является весьма желательным, т. к. представляется возможным удешевить контактный процесс сернокислотного производства.

Намеченный нами способ изготовления контактной массы в первых опытах совпадал с нашим методом приготовления ванадиевой массы, но вместо ванадия брались различные комбинации солей других металлов при тех же соотношениях входящих „компонентов“ (см. предыдущую работу — „Ванадиевые катализаторы“).

¹ Oskar Kausch. Die Kontaktstoffe der katalytische Herstellung von Schwefelsäure u. s. w.; W. Frankenburger u. F. Dürr. Katalyse; P. Pascal Syntheses et catalyse industrielles; St. Green. Industrial catalysis.

² DRP 4566, (1873).

³ Am. P. 1577186.

⁴ Journ. chem. Soc. 77, 340, (1900).

Способ изготовления контактной массы.

К раствору жидкого стекла 13°Bé , взятого в количестве 250 см^3 , при помешивании и подогревании до 70° вводились сперва навески солей, после чего вся масса осаждалась до полной нейтрализации 10% раствором серной кислоты. Количество кислоты, необходимое для полной нейтрализации, определялось предварительным титрованием жидкого стекла. Обычно при введении всей кислоты гель через некоторое время застывал тут же на мешалке, которая при этом останавливалась. Далее гель отжимался на полотне, растирался в ступке для приобретения полной однородности, формовался в виде колбасиков и подвергался воздушной сушке в течение суток. На следующий день подсохшие колбасики нарезавались в виде ломтиков и подвергались сушке в сушильном шкафу при $120-150^\circ$. Если влага еще оставалась, то досушивание производилось уже в контактной печи перед пуском сернистого газа. Температура осаждения контактной массы ($70-60^\circ$) установлена была нами еще в работе по ванадиевым катализаторам. Поставленные в этом направлении опыты показали, что получаемая при этих условиях (70°) контактная масса обла-

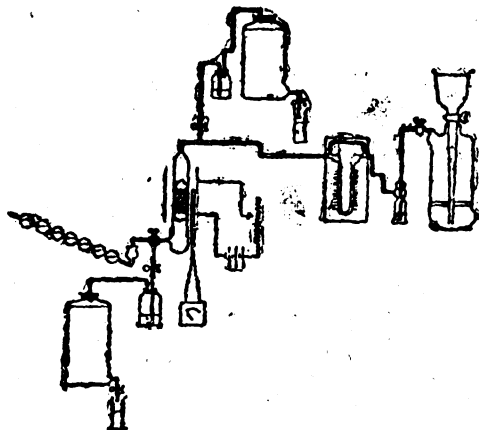


Рис. 1

дает всеми необходимыми физическими свойствами: она не рассыпается и стойка по отношению к влаге и высоким температурам. Приготовленные при этой температуре колбасики не расходятся в кипящей воде и становятся только еще более плотными. Массы же, осажденные на холоду или при кипячении, оказались негодными: первые расходятся в воде, вторые рассыпаются после первой же загрузки в печь.

Методы проверки контактной массы

Проверка активности контактных масс производилась на небольшой контактной установке. Газовая смесь (сернистый газ + воздух) готовилась заранее в особом газометре, верхним слоем жидкости которого служила смесь вазелинового масла и парафина. Из газометра после осушки газовая смесь поступала в реометр для наблюдения за скоростью и затем в печь, где помещалась контактная масса (20 см^3). После печи газы отводились в десятишариковые трубки, а оттуда в тягу. До и

после печи имелись тройные краны, так что крепость входящего и выходящего сернистого газа могла быть измерена в любое время. Процент контактирования измерялся по разности процентного содержания сернистого газа до и после контакта при помощи $1/10$ *n* иодного раствора.

Приготовленные методом осаждения серной кислотой контактные массы дали весьма незначительный процент контактирования.

Таблица 1

Объем катализатора 20 *см*³Скорость газа 150–200 *см*³ в мин.Концентрация SO₂ 6–7%.

№№	Способ изготовления контактной массы.	% контактирования.		
		400°	450°	500°
1	Осаждение серной кислотой из раствора жидкого стекла 250 <i>см</i> ³ в присутствии солей: Pb(NO ₃) ₂ — 2,9 FeSO ₄ — 6	47,0	35,0	34,0
2	Pb(NO ₃) ₂ — 2,9 Ni(NO ₃) ₂ — 7,3	0	51,2	47,0
3	Pb(NO ₃) ₂ — 2,9 CoCl ₂ — 5,2	37,4	47,0	—
4	Pb(NO ₃) ₂ — 2,9 MnSO ₄ — 1,06	57,3	68,2	—
5	Pb(NO ₃) ₂ — 2,9 MnCl ₂ — 1,76	38,1	73,0	74,5
6	FeSO ₄ — 1,31 CoCl ₂ — 1,42	42,3	21,5	20,7
7	Al ₂ (SO ₄) ₃ — 3,21	38,1	42,0	—
8	CuCl ₂ — 1,03 NiSO ₄ — 1,42	32,0	34,0	—

Результаты таблицы 1 указывают на возможность найти контактную массу, исходя из солей марганца; прочие же металлы положительных результатов не дали.

С целью проверки полученных данных были поставлены повторные опыты с различными количествами солей марганца в присутствии одного и того же количества свинца с целью выяснить влияние первого (см. табл. 2).

Таблица 2

Объем катализатора 20 см³
 Скорость газа 250 см³ в мин.
 Температура 450°
 Концентрация SO₂ 6 — 7%

№№	На 250 см ³ жидкого стекла; серная кислота приливается до нейтрализации. Азотно-кислого свинца в раз- мере 2,9 г	% контактиро- вания
1	MnCl ₂ 0,88 г	48,0
2	MnCl ₂ 1,76 "	62,8
3	MnCl ₂ 3,52 "	80,9
4	MnSO ₄ 0,53 "	50,2
5	MnSO ₄ 1,06 "	60,2
6	MnSO ₄ 2,12 "	65,5
7	MnSO ₄ 3,18 "	79,5

Эти данные указывают, что с увеличением количества марганца выход серного ангидрида возрастает, причем при применении хлористых солей по сравнению с сернокислыми процент контактирования получается несколько большим. Выхода 79—80% при применении MnCl₂ можно достичь с количеством меньшим, чем в случае применения сернокислого марганца.

Приготовленные те же катализаторы в присутствии активатора, в качестве которого были применены алюминиевые квасцы, не дали положительных результатов. Небольшой эффект, получаемый при малых количествах марганца, становится отрицательным при увеличении количества последнего (см. табл. 3).

Таблица 3

Объем катализатора 20 см³
 Скорость газа 250 см³ в мин.
 Концентрация SO₂ 6 — 7%
 Температура 450°

Без активатора		В присутствии активатора	
Количество марганца	% контактирования	Количество марганца	% контактирования в присутствии активатора K ₂ SO ₄ Al ₂ (SO ₄) ₃ · 12H ₂ O
0,88 г	48,0	0,88	67
1,76 "	62,8	1,76	62
3,56 "	80,9	3,56	64

Учтя положительное действие увеличения количества солей марганца, методика приготовления катализаторов была изменена в сторону осаждения жидкого стекла непосредственно растворами солей. Таким путем вводились большие количества желаемой соли, не увеличивая кислотности раствора. Кроме того, способ приготовления в этом случае сильно упростился. Соли прибавлялись из расчета полной обменной реакции со взятым жидким стеклом.

Способ осаждения тот же.

Таблица 4

Объем контакт. массы 20 см³

Температура 450°

Скорость 230 см³

Жидкое стекло осаждалось растворами солей														
	NiCl ₂	CoCl ₂	Al ₂ (SO ₄) ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	MnCl ₂	MnSO ₄	MnSO ₄ -75 ⁰ / ₀ Pb(NO ₃) ₂ -25 ⁰ / ₀	MnSO ₄ -90 ⁰ / ₀ Pb(NO ₃) ₂ -10 ⁰ / ₀	MnSO ₄ -50 ⁰ / ₀ Pb(NO ₃) ₂ -50 ⁰ / ₀	MnCl ₂ -75 ⁰ / ₀ CoCl ₂ -25 ⁰ / ₀	MnCl ₂ -75 ⁰ / ₀ CuCl ₂ -25 ⁰ / ₀	MnCl ₂ -75 ⁰ / ₀ NiCl ₂ -25 ⁰ / ₀	MnCl ₂ -75 ⁰ / ₀ Pb(CH ₃ COO) ₂ -25 ⁰ / ₀	MnCl ₂ -75 ⁰ / ₀ Fe ₂ (SO ₄) ₃ -25 ⁰ / ₀
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
% контакт.	77,0	70,1	22,3	50,7	91,0	83,5	85,5	89,2	87,2	91,0	95,8	66,2	93,7	94,0

Все контактные массы дали значительно более высокий процент контактирования, причем вновь подтвердилось, что в присутствии марганца получаются наиболее высокие выходы серного ангидрида.

Если сравнить полученные данные по марганцу в таблице 4 с данными таблицы 2, можно констатировать, что выходы SO₂ в присутствии контактной массы, приготовленной методом осаждения Na₂SiO₃ раствором солей, с 50—60% повысились до 80—90%.

Эти результаты уже безусловно заслуживали внимания. Катализатор, дающий 80—90% (при скорости 230 см³ в мин.), уже представляет некоторую ценность для сернокислотной промышленности.

При понижении скорости входящего SO₂ удалось поднять выход SO₂ до 97—98%.

Ниже приводится таблица влияния температуры на процент выхода при низкой скорости SO_2 в присутствии катализаторов № 5 и № 6 (табл. 5).

Таблица 5

Объем катализатора 20 см^3
Крепость SO_2 6—7%
Скорость газа 150 см^3

Т° опыта	Катализатор № 5	Катализатор № 6
300°	90,8	89,9
350°	92,2	91,4
375°	93,1	94,3
400°	95,6	95,6
450°	97,6	96,3
500°	94,7	92,9

Таким образом, с повышением температуры растет контактирующая способность катализатора. Оптимальной является температура в 450°. Эта таблица указывает также на тот факт, что при снижении скорости входящего SO_2 с 250 см^3 в мин. до 150, активность его возрастает и почти выравнивается для обоих катализаторов. В то время, как при скорости 250 см^3 разность между процентом контактирования выражалась в 7,5%, при 150 см^3 разница не превышает одного процента.

Однако, катализатор, дающий высокий процент контактирования в начале загрузки, еще нельзя назвать удовлетворительным, если он не будет испытан на длительный промежуток времени.

Промышленное значение имела бы такая каталитическая масса, которая наряду с высоким процентом превращения являлась бы стойкой и не теряла бы свою активность со временем.

Однако, как показали опыты, марганцевые и комбинированные с марганцем катализаторы не оказались стойкими. Проведенные с теми же массами повторные опыты на следующий день дали уже значительно более низкий процент контактирования при тех же условиях (см. табл. 6).

Таблица 6

Катализатор	% контактирован. на 1 день	% контактирован. на 2 день
№ 5 (см. т. 4)	91,0	66,0
№ 11 "	95,8	64,5
№ 14 "	94,0	62,1
№ 1 "	77,0	32,3

Катализатор № 11, давший наибольший выход, был подвергнут испытанию в течение нескольких дней и картина падения активности может быть выражена следующими цифрами (см. табл. 7).

Таблица 7

Катализатор	1-ый день	2-й день	3-ий день	4-й день
№ 11	95,8	64,5	44,7	31,4

Подобные опыты были проведены с другими катализаторами, причем всюду была обнаружена одна и та же картина. Активность катализатора со временем падала.

С целью восстановить активность катализатора были применены различные способы: продувка воздуха, промывка с последующим прокаливанием и прокалывание без промывки.

Первые два способа не дали никакого положительного эффекта. Активная способность до и после обработки оставалась постоянной.

Третий способ дал некоторый результат, который, однако, нельзя считать положительным, т. к. хотя и активность почти полностью восстанавливалась, но только временно, на следующий день она вновь падала, о чем свидетельствуют следующие данные (см. табл. 8).

Таблица 8

Катализатор № 5

1 день	2 день	После прокалывания при 600°		
		В течение 1 час.	6 час. 1 день	2 день
90,5	34,4	36,1	71,7	28,5

Поставленные опыты по „приучению“ массы (см. работу ванадиевые катализаторы) также не дали положительных результатов. Для опытов по „приучению“ был приготовлен катализатор путем нейтрализации раствора жидкого стекла раствором $MnCl_2$. Катализатор после формовки и сушки был совершенно отмыт от $NaCl$ (последнее, как показывают опыты, совершенно не обязательно) и затем был подвергнут действию сперва слабого, а затем все более и более крепкого газа. Результаты опытов следующие (см. табл. 9).

Таблица 9

Время	SO ₂ % входящ.	% контактир.
1 день	0,55	90,9
2 "	1,22	94,5
3 "	1,60	98,0
4 "	2,64	83,7
5 "	3,60	53,0

Таким образом „приучение“ катализатора, хотя и несколько замедляет процесс отравления, но не надолго. Активная способность уже при концентрации SO₂ в 3,6% упала до 53%.

Падение активности возможно было объяснить следующими предположениями:

1. Окислы марганца, реагируя, дают соли.
2. Приготовленный указанным методом катализатор, являясь адсорбентом, адсорбирует образовавшийся в начале процесса SO₃ и таким образом приводит к падению активности катализатора.

Проведенные в этом направлении предварительные опыты, путем анализа контактной массы после ее употребления, подтвердили второе предположение, причем выявилась невозможность удалить SO₃ путем продувки воздуха. Промывкой или прокаливанием массы при высокой температуре хотя и удается удалить SO₃, но активность катализатора после этого снова быстро падает, на что указывают полученные данные (табл. 7).

Выводы

1. Окислы и соли металлов: Co, Ni, Fe, Pt, Mn и др. являются катализаторами в производстве серной кислоты.
 2. Наиболее высокий процент контактирования дают марганцевые массы. В начале работы выхода достигают 97 — 98%.
 3. Наибольшей активностью обладают массы, приготовленные при осаждении раствора жидкого стекла непосредственно солями марганца (без помощи серной кислоты).
 4. Контактные массы не обладают стойкостью, активность их по мере употребления сильно падает.
 5. Причина падения активности катализатора по предварительным данным сводится к адсорбции поверхностью серного ангидрида. Сохранение активности катализатора и даже некоторое повышение ее возможно, если будут найдены такие добавки, которые являлись бы своего рода активаторами и обладали бы способностью превращать катализатор в адсорбент с избирательной адсорбцией: адсорбировать SO₂, но не SO₃.
- Задача найти такой активатор заслуживает внимания и может быть предметом следующей работы.

К ВОПРОСУ О СОВМЕСТНОМ ПОЛУЧЕНИИ СЕРНОЙ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Г. В. Приходько

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

Из курса неорганической химии известно, что сернистый газ и хлор, будучи пропущены в воду, образуют смесь двух кислот. Реакция образования их может быть ускорена в присутствии катализаторов. Неудобство такого ведения процесса связано с подбором таких катализаторов, которые не подвергались бы действию образующихся кислот и не загрязняли бы их. Более удобным и экономически интересным был бы предварительный синтез из сернистого газа и хлора на соответствующих контактах хлористого сульфурила и последующий гидролиз его водой. Полученная смесь двух кислот может быть использована без отгонки для получения фосфорных туков или подвергнута разделению с целью получения серной кислоты уд. в. 1,84. Полученный после отделения хлористый водород может быть переведен в соляную кислоту или же путем регенерации из него хлора пущен обратно в процесс.

Регенерация хлора¹ и повторное использование его в процессе получения серной кислоты, создавая круговой цикл может стать при благоприятных экономических предпосылках конкурентом существующего камерного способа производства с его сложным и недостаточно изученным технологическим процессом и громоздкой аппаратурой.

В литературе имеется ряд данных о катализаторах, применяемых для синтеза хлористого сульфурила. В работах завода Байера² описывается способ получения сульфурила из хлора и сернистого газа в присутствии угля и графита.

Н. Даникель и его сотрудники³ применяли в качестве катализаторов активный уголь и камфару. В одних опытах катализатор нагревался на водяной бане до температуры 30°, в других реакционный сосуд охлаждался льдом. Реакция в обоих случаях протекает количественно, если газы были взяты в эквивалентных количествах. Scherling⁴ применяет в качестве катализатора особым образом приготовленный активный уголь, обрабатывая его предварительно углекислыми щелочами. Уголь предварительно обрабатывался насыщенным раствором поташа, про-

¹ Печатается в Укр. Хим. Ж.

² D. R. P. 419521

³ Zt. f. angew. Ch., 40, 1253, (1927).

⁴ D. R. P. 364519

каливался при 600° ; промывался до нейтральной реакции и высушивался при $120-140^{\circ}$.

Наши лабораторные опыты свелись к проверке различных катализаторов уже существующих и к подысканию других, позволяющих при заводских концентрациях сернистого газа производить синтез хлористого сульфурила.

Для этой цели нами сконструирован соответствующий прибор. Из баллонов хлор и сернистый газ в 2-эквивалентных количествах пропускались через промывалки с концентрированной серной кислотой, а затем проходили через реометры с определенной скоростью. Из реометров газы попадали в смеситель, куда впускался сухой воздух с целью разложения газовой смеси, а затем входили в трубку с катализатором, где происходила каталическая реакция образования хлористого сульфурила. Реакция проводилась на холоду при комнатной температуре.

Опыты подтвердили возможность синтеза на различных контактах и некоторые из них позволили при слое 15 см довести скорость газовой смеси до 200 л в час. На всех контактах процесс можно вести в присутствии различных отравителей и они не оказывают никакого влияния на активность катализаторов. (As_2O_3 , HCl , CO , CO_2)

Гидролиз получаемого хлористого сульфурила производился или в воде, или же в серной кислоте 50°Bé . При пропускании хлористого сульфурила в воду до насыщения получалась жидкость 55°Bé . При нагревании до температуры в $200-250^{\circ}$ хлористый водород отгонялся и получалась серная кислота уд. в. 1,84. Гидролиз же в серной кислоте 50°Bé производился при температуре 250° , при этом во все время процесса отгонялся хлористый водород и оставалась серная кислота уд. в. 1,84. В полученной таким образом кислоте не было обнаружено присутствие хлористого водорода.

Надійшло до редакції
17/XI-1932 р.

ZUP FPAGE ÜBER GEMEINSAME GEWINNUNG VON SCHWEFEL- UND ZALZSÄURE

M. O. Charmadarjan und Q. W. Prichodko

Ukrainisches Institut für angewandte physikalische Chemie.
Laboratorium für Katalyse und anorganische Kolloide.

Eine ganze Reihe von Katalysatoren ist gefunden worden, welche aus auf Silikagel aufgetragenen Metalloxyden bestehen, die das Gewinnen des Chlorsulfurils gestatten. Mittels seiner Hydrolyse in Wasser oder Schwefelsäure von 50°Bé . gelang es Schwefelsäure mit spez. Gew. von 1,84 und Salzsäure mit spez. Gew. 1,19 zu gewinnen. Die Katalysatoren wurden nicht mit gewöhnlichen Kontaktgiften vergiftet.

КАТАЛІТИЧНЕ ДОБУВАННЯ ХЛОРУ ІЗ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

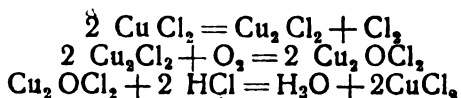
М. О. Хармадар'ян та І. В. Приходько.

(Український Інститут прикладної фізико-хемії. Лябораторія каталізи та неорганічних колоїдів).

Давно відомо, що суміш водень-хлориду та кисню, коли їх сильно нагрівати, надто якщо вона дотикається поруватих речовин, почасти розкладається з утворенням води та хлору. За цих обставин добуток хлору такий малий, що цей процес практично непридатний. Тим часом з домішкою деяких речовин, що правлять за переносників кисню, ступінь розкладу дуже більшає. Найпридатніші, як виявилось, є мідні солі, надто мідь II-хлорид (Cu Cl_2), що його вжито вперше ще року 1855 (Фогель). Способу цього не застосовано в промисловості. Діконові та Гертерові року 1868 вдалося виготовити каталізатор, складений із пемзи, попереду просиченої мідьII-хлоридом. Як виявилось, каталізатор чутливий до різних отрут (тамівників), як от As_2O_3 , CO_2 , H_2S , SO_2 тощо.

Чутливість мідьII-хлориду до отрут спонукала дослідників шукати інших контактних речовин на виробництво хлору із хлороводневого газу. Тібірґ (року 1855) запропонував залізоIII-хлорид, Велдон (1871 р.) — платинований асбест, Гарґривест та Робінсон (1872 р.) — хромIII-оксид, Монд (1886 р.) — пемзу, просичену нікельIII-хлоридом, Вайлд та Райхлер (1889 р.) — суміш хлоридів магнезії та мангану з магнезій-сульфатом, Діц та Марґош (1904 р.) — хлориди рідких металів, Діфенбах (1908 р.) — подвійні сполуки, або мішанини мідьII-хлориду з іншими хлоридами. Оскільки про те відомо, вжиток цих речовин не поширюється далі за стадію лябораторного розроблення.

Механізм цієї реакції на мідних контактах звичайно пояснюють утворенням мідь-оксихлориду, як проміжної сполуки:



З неприемних властивостей мідьII-хлориду, як каталізатора, значимо його леткість у температурах, нижчих за темпера-

туру контактування. Діффе́нбах¹ розміщає вхід та вихід кінців трубки апарату наоколо, даючи тим самим змогу міді сублімуватися на холодних кінцях трубки. Леткість CuCl_2 можна зменшити, вживаючи подвійної соли $\text{CuCl}_2 + \text{NaCl}$ або вживаючи рідких металів у формі хлоридів, як от: церію, лантану, торію та празеодиму. Така контактова маса, як виявилось, не летка, на неї не діяла H_2SO_4 , і вона була менш чутлива до вогкого газу; вона придатна і на великі концентрації газу. Із суміші хлоридів утворюється надзвичайно порувата маса, що перетворює від 75—90% HCl на Cl_2 , коли температура для цього найпридатніша: 350—480°.

Експериментальна частина

За завдання нашої роботи було вивчити та перевірити дані патентових метод і добрати нелеткі каталізатори, що дають найбільший % розкладу хлороводневого газу у нижчих температурах. Каталізатор уміщали в скляну трубку з діаметром 1,5 см, шаром завдовжки 18 см і трубку нагрівали в електричній печі. Суміш водень-хлориду та повітря в пропорції 1:4 перепускали через шар каталізатору із швидкістю 25 л за годину.

Гази, що виходили з контактного апарата, вбирали розчином калій-йодиду. Виділений тут йод відтитрували 0,1 н розчином натрій-тіосульфату, а нерозкладену хлоридну кислоту визначали через титрування 0,1 н лугом.

За вмісника каталізаторів ми взяли подрібнений шамот. Каталізатори готовано так: 100 г шамоту, попередньо подрібненого та пересіяного через сита, просичували повними пайками нітратів. Після висушування в сушарці прожарювали в електропечі при 600°. За першу нашу спробу було вивчення окремих металевих оксидів CuO , Co_2O_3 та MnO і подвійних їх мішанин.

Таблиця 1

Температура спроби 360—370°

Взята речовина	1		2		3		4	
	Взято %	% розкладу	Взято %	% розкладу	Взято %	% розкладу	Взято %	% розкладу
CuO	1	79	2	80	3	78	4	76
Co_2O_3	—	67	—	72	—	76	—	76
MnO	—	64	—	52	—	63	—	71

Як видно з таблиці, найактивніший каталізатор був мідьII-оксид, менш активний — кобальтIII-оксид та манганII-оксид. Найбільша активність у кобальтIII-оксиду була з трьома % у манганII-оксиду 4%.

¹ DRP. 143828, 150226

Таблиця 2

Температура 360 — 370°

№№	Взято першого на %	Взято другого на %	% розкладу HCl з		
			CuO ₂ + MnO	CuO + Co ₂ O ₃	Co ₂ O ₃ + MnO
1	0,5	0,5	82,5	84	79
2	0,5	1,0	82,5	86	80
3	1,0	2,0	82,0	84	76

Виявилось, що найактивніший каталізатор була мішанина з CuO та Co₂O₃.

Спроби з потрійними мішанинами дали такі результати:

Таблиця 3

Температура 360—370°

№№	Взято CuO	Взято Co ₂ O ₃	Взято MnO	% розкладу HCl
1	0,5%	0,5%	0,5%	85%
2	1,0%	1,0%	1,0%	95%
3	2,0%	2,0%	2,0%	95%

Відсоток контактування трохи більший і доходить 95.

Добра температура на контактування є 370°, а нижче й вище за неї відсоток розкладу меншає.

В цих спробах спостережено чималу легкість каталізаторів. Хиби цієї збулися, додавши невелику пайку бісмут-нітрату (Bi(NO₃)₃) перед прожарюванням. Від цього додатку каталізатор ставав нелеткий навіть при 450°.

З таблиці 4 бачимо, за яких концентрацій HCl у газовій суміші, маємо найбільший % добутку.

Таблиця 4

t = 370°

Швидкість 30 л за годину

№№	% HCl	% повітря	% розкладу HCl
1	13	87	97,5
2	16	84	97,5
3	18	82	97,5
4	22	78	95,5
5	24	76	87,5

Коли швидкість більша за 30 л на годину, то контактування теж слабшає — отже, вона є оптимальною для взятого у нас шару каталізатора.

Чимало позначаються також на добутку хлору особливості вмісника. З усіх вмісників, як от — подрібнений шамот, порцеляна, черепки, цегла, промитий азбест, кізельгур, силікажель та керамікові плити, найкращі, як виявилось, були непоруваті вмісники і з невеликою адсорбційною здатністю, як от шамот та плити. Виявилось, що кізельгур, азбест та силікажель, як вмісники, зовсім непридатні і каталізатор на них не давав майже жодного контактування, навіть і з температурою 500 — 600°.

Каталізатор, виготовлений у нас, як виявилось був чутливий до деяких контактних отрут. Найдужча отрута це SO_2 , що замував дію каталізатора дуже швидко. Каталізатор робиться зовсім недіяльний, в нього швидко змінюється колір і зовсім спиняється контактування, навіть коли перейти до чистих газів. ВуглецьII-оксид зменшує активність каталізатору таксамо швидко, але не цілком. % добутку хлору зменшується від 97 до 76 і держиться на цьому рівні. Коли переставали перепускати CO , каталізатор поновлювався, і % контактування знову доходив 95 — 97%.

Водень-сульфід не виявляє себе, як отрута. Хоч від перепускання його в суміші з газами і спостережено спочатку певно невелике зменшення активності, але початковий % контактування швидко відновлюється.

Висновок

Знайдено комбінований каталізатор $\text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO} +$ $+ (\text{Bi})$, що з ним можна, якщо швидкість газів 30 л на годину, а вміст HCl 18 — 20%, мати добуток 97,5%. Гази SO_2 та CO є отрути (гамівники), для даного каталізатора.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

KATALYTISCHE GEWINNUNG DES CHLORS AUS SALZSÄURE

M. O. Charmadarjan und G. W. Prichodko

Ukrainisches Institut für angewandte physikalische Chemie. Laboratorium für Katalyse und anorganische Kolloide.

Die katalytische Zersetzung von HCl wurde mittelshner Reihe von Katalysatoren durchgeführt, von denen sich am aktivsten der aus $\text{CuO} + \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{Bi}_2\text{O}_3$ bestehende Katalysator erwies, welcher bei einer Geschwindigkeit von 30 L in der Stunde und bei einer Gehalt von 18—20% HCl im Ausgangsmaterial die Gewinnung eines 97,5% Chlors gestattet. SO_2 und CO Vergiften den gegebenen Katalysator.

СУХАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ СЕРЫ ИЗ СЕРОВОДОРОДА

М. О. Хармадарьян, Е. Л. Копелиович и А. Е. Буряк

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

Вопросу очистки газов от серы и использования ее уделено очень много внимания в коксо-химической промышленности.

В связи с огромным ростом химпромышленности и растущей потребностью в источниках сырья, очистка коксового газа, водород которого используется для синтеза аммиака, приобретает в настоящее время еще более серьезное значение, т. к. сероводород отравляет применяемые для этой цели катализаторы. Здесь наиболее важным моментом является освобождение от сернистых соединений. Использование получаемой серы должно привести к рентабельности процесса. В основной химпромышленности мы имеем производства, где сероводород является отбросом. Получение серы в этом случае уже не является побочным моментом решения вопроса, и рентабельное разрешение этой задачи представляет большой интерес. В связи с проектируемым строительством Карабугазского содового комбината, использование сероводорода для получения серы, при соответствующем выборе метода, может дать огромный экономический эффект.

Все способы, которые применяются для очистки газов от сернистых соединений, сводятся к мокрой и сухой очистке.

Мокрый способ в основном заключается в промывании газа растворами щелочи или соды (поташа).

Эти методы достаточно сложны, а получаемая сера сильно загрязнена смолистыми и сернистыми органическими соединениями коксового газа.

Регенерация серы сухим путем сводится пока, в большинстве случаев, к поглощению сероводорода окисью железа в форме, так называемой болотной руды. После насыщения массы серой ее передают на серноокислотный завод для переработки в серную кислоту.

Этот способ неудобен, т. к. для своего осуществления требует большой площади.

Получение серы из содовых отвалов по способу Чанкса-Клауса страдает тем-же недостатком (громоздкостью), что и

вышеописанный сухой способ. В печах Клауса контактная масса (боксит или окись железа) предварительно разогревается. Выделение серы происходит одновременно с процессом окисления сероводорода. О новых методах сухой очистки газов с применением катализаторов нам пока еще очень мало известно. В литературе они описаны только в немногочисленных патентах. Описанные способы можно разделить на две группы.

Первая группа дает способы регенерации серы из сероводорода, без одновременного регенерирования контактной массы, причем серу приходится извлекать отдельной операцией. В патентах немецких фирм I. G. Farbenindustrie Farbenfabriken есть указания на применение угля и силикагеля в качестве катализаторов, однако, ни в одном из этих патентов нет конкретных указаний на условия реакции.

К другой группе относятся те, в которых одновременно с процессом окисления сероводорода происходит и регенерация катализатора, причем процесс ведется при температуре плавления или кипения серы. Эти методы также запатентованы немецкими и американскими фирмами: Farbenfabriken Silica Gel Corporation.

В качестве катализаторов они применяют твердые адсорбенты: активный уголь, силикагель и другие контактные массы.

Для повышения активности катализаторов американская фирма Silica Gel Corporation применяет твердый адсорбент, содержащий окись металла, например, $\text{SiO}_2 + 1\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ или CuO .

В иностранной патентной литературе есть также указания о применении окислов металлов (3-й и 4-й гр.) или самих металлов в мелкораздробленном виде в качестве катализаторов для окисления сероводорода. Для обессеривания газов в качестве контактов применяется также шамот, известь, окись железа. На Константиновском химическом¹ заводе Земляницын и Доровольский испытали целый ряд катализаторов, в том числе и активный силикагель для окисления сероводорода. Ряд проверенных ими катализаторов оказались непригодными для окисления сероводорода. Тщательно приготовленный, промытый и высушенный силикагель использованный авторами в качестве катализатора, оказался достаточно активным. Процесс окисления начинался при температуре около 50° , смесь содержала от 3 до 10% H_2S . При повышении концентрации сероводорода в смеси, соответственно повышалась температура. После насыщения геля серой она извлекалась оттуда горячей водой (перегретым паром). Тщательное приготовление силикагеля и ведение процесса извлечения серы отдельной операцией делают процесс громоздким и невыгодным.

Использование активных силикагелей в качестве катализаторов или носителей для регенерации серы из сероводорода, несмотря на разноречивые литературные данные все-же нам кажется

¹ Ж. Хим. Пром., т. VI, № 9.

возможным. Высокая адсорбционная способность силикагелей позволяет нам делать такие предположения.

Для получения силикагелей мы применили метод, разработанный в нашем институте¹. Силикагели осаждались из жидкого стекла 13° В 10% соляной кислотой. Исходя из количества кислоты, которое необходимо для нейтрализации, мы коагулировали гели недостатком кислоты (щелочной) эквивалентным количеством (нейтральный) и избытком кислоты (кислый).

Прежде всего мы стремились выяснить те условия, при которых можно было бы получать серу вне зоны реакции. Это казалось нам возможным при такой температуре, которая соответствовала бы температуре жидкой серы. Температура плавления серы (ромбической) 112,8°, а моноклинической 119,25°, однако, приближаясь к 150—160°, сера становится густой и вязкой и только при 250—260° вязкость ее начинает уменьшаться.

На основании этих данных мы поставили ряд опытов при температурах от 130 до 300°. В качестве катализаторов были взяты различные силикагели. Было установлено, что независимо от характера гелей оптимальная температура реакции одинакова для всех применявшихся нами катализаторов. Смесь сероводорода с воздухом (10% H_2S + 90% возд.) направлялась с определенной скоростью в трубку (сверху вниз) через постоянный объем (10 см³) катализатора. Процесс контролировался по выходящему из трубки газу. Температура, необходимая для одновременного окисления сероводорода и выделения серы, должна быть не ниже 250—300°. Более низкая температура от 120 до 250° не дает возможности выделять серу в самом процессе. Она оседает на поверхности контактной массы и этим самым понижает его активность. Сера приходится извлекать из катализатора каким-нибудь путем, что значительно усложняет процесс.

При температуре выше 300° сера возгоняется и частично уносится вместе с отходящими газами, причем происходит частичное окисление ее до сернистого газа. Поверхность катализатора остается совершенно чистой, а сера осаждается на более холодной части трубки. Проверенный наряду с нашими силикагелями кальбаумовский силикагель дал одинаковый результат, картина получилась совершенно аналогичная. Очень слабый, едва заметный налет серы появлялся только при температуре в 190—200°. При повышении температуры от 250 до 300° выделение серы становилось достаточно заметным. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению количества коллоидной серы, которая не задерживалась в трубке, а улетала вместе с отходящими газами.

После того, как нам удалось выяснить те температурные условия, при которых нужно вести процесс, независимо от катализаторов, мы перешли к изучению активности различных силикагелей.

¹ Ж. Хим. Пром., № 24, 1484, (1930).

Мы стремились установить зависимость активности силикагелей от среды осаждения и условий обработки. Были приготовлены кислые, нейтральные и щелочные силикагели. Причем эти гели делились пополам; часть высушивалась до промывания, а другая отмывалась от образовавшейся при взаимодействии жидкого стекла и соляной кислоты, поваренной соли. Щелочные гели отмывались еще от избытка силиката натрия.

Для определения контактирующей способности катализаторов мы пользовались следующей установкой: газовая смесь (сероводород и воздух, а в дальнейшем, чтобы избежать избытка воздуха, мы прибавляли к смеси углекислоту в качестве инертного газа), проходила с определенной скоростью через трубку в вертикальной электрической печи, где был загружен испытуемый катализатор (10 см³ с зернами, диаметром от 1—2 мм). Анализ газовой смеси производился по Берлю¹. Процент сероводорода и сернистого газа в отходящих газах определялся сначала по методу Kurtenacker и Wollack². В процессе работы оказалось, что этот метод дает расхождения. После этого мы перешли на метод, описанный Ульманном³.

Полученные при исследовании непромытых и промытых силикагелей результаты (табл. 1) аналогичны адсорбционным способностям этих гелей.

Окисление сероводорода в присутствии непромытых силикагелей протекает крайне неполно. Более 50% содержащегося в смеси сероводорода можно обнаружить в отходящих газах. Промытые силикагели оказались значительно активнее. При работе с постоянным подогревом отходящие газы содержат очень незначительный процент H₂S.

Количество кислоты, которым осаждался гель, не оказывает существенного влияния на активность его при окислении сероводорода.

Так называемые кислые, нейтральные и щелочные силикагели, примененные в качестве катализаторов, не проявляют такой значительной разницы в свойствах, какая имеет место при использовании силикагелей для адсорбции.

Принимая во внимание то большое количество тепла, которое выделяется при окислении сероводорода, по реакции: $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S} + 107$ калорий, процесс регенерации серы, при достаточной активности катализатора, должен идти без всякого внешнего подогрева. Однако, силикагели давали очень незначительное разогревание, которое колебалось в пределах 50—75°. Процесс очень скоро прекращался, так как образовавшаяся сера оставалась на поверхности катализатора отравляя его.

¹ Ж. Хим. Пром. (1927).

² Zt. f. anorg. Ch. 141, 161, (1927).

³ X том, стр. 329 (1923).

Таблица 1

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта				Результаты опыта				
	До опыта	После опыта	Состав смеси:			Скор. про- хожд. газом в 1 час	Максм. t°	Состав отходящих газов		Т° при кото- рой взят анализ.	
			o/o H ₂ S	o/o возду- ха	o/o CO ₂			На- чалн. t°	o/o H ₂ S		o/o SO ₂
Силикагель щелочной непромытый	белый	сильно по- темнел	17,0	64,6	18,4	300	28	7,8	0,25	300	
Силикагель щелочной промытый	белый	потемнел	"	"	"	310	"	0,9	2,2	310	
Силикагель нейтраль- ный непромытый	белый	слегка по- темнел	13,7	65,0	21,3	317	"	6,14	0,19	317	
Силикагель нейтраль- ный промытый	белый	потемнел	12,4	63,6	24,0	350	"	0,45	4,15	350	
Силикагель кислый не- промытый	белый	потемнел	"	"	"	300	"	6,75	0,30	300	
Силикагель кислый про- мытый	белый	потемнел	12,7	60,1	27,2	300	"	1,1	0,45	350	

Примечание: Все эти опыты были проведены с постоянным подогревом.

В противоположность силикагелю, активный уголь очень быстро разогревается и окисление сероводорода протекает без специального обогрева.

При сравнении адсорбционной способности силикагеля и активного угля по отношению к сероводороду оказалось, что при 18-ти часовом насыщении угля и силикагеля сероводородом (без воздуха) силикагель прибавился в весе всего на 6,11%, а активный уголь на 23,61%. Таким образом, силикагель в этом отношении значительно уступает активному углю.

Большая разница в адсорбционной способности, и кроме того, большая, по сравнению с активным углем, теплоемкость (0,2610) являются основными факторами, которые обусловили необходимость подогрева.

Было установлено, что в зависимости от концентрации сероводорода в смеси, вместо постоянного подогрева можно применять только предварительный до 300°, при котором процесс регенерации

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта				Результаты опыта			Примечание		
	До опыта	После опыта	Состав смеси:		Начальная температура	Скор. прожж. газов /час.	Макс. тем.	Состав отходящ. газов			Взят для анализа при температуре	
			H ₂ S	воздуха				% H ₂ S	% SO ₂			
Силикагель щелочной промывкой (регенерированный)	белый, плотный		10,0	47,1	42,9	280	28	345	2,0	0,7	340—320	Температура падала
"	"	"	13,6	70,9	15,5	310	"	420	0,4	5,4	420	Температура держалась
"	"	"	16,8	75,0	7,3	280	"	400	0,8	2,2	400	Температура продолжала повышаться
"	"	"	19,0	61,3	19,7	300	"	420	0,8	3,5	420	

начинается. В дальнейшем температура держится за счет теплоты реакции.

Из полученных данных (табл. 2) видно, что концентрация сероводорода в смеси до 10%, недостаточна для ведения процесса без постоянного подогрева. При повышении % H₂S достаточно предварительно нагреть катализатор до 300°. По выключении печи температура повышается и достигает для концентрации 16—19% H₂S — 400—420°.

Без подогрева процесс окисления сероводорода в присутствии силикагеля не протекает. Наряду с недостаточной активностью силикагель все-же обладает определенными преимуществами, которые заключаются в простоте получения и регенерирования. После непродолжительного прокаливания, в течение 2—3 минут на газовой горелке, силикагель опять вполне пригоден для работы.

Применение окислов металлов в качестве активаторов для повышения окислительной способности силикагелей, имеющее место в некоторых американских и немецких патентах, нас заинтересовало и мы остановились на следующих: железо, медь и алюминий.

Нанесение металла на сухой силикагель производилось из раствора хлористых солей. Затем силикагель подсушивался и слабо прокаливался для окончательного удаления воды.

Зависимость активности силикагелей от концентрации соли металла, наносимой на его поверхность, изучалась на солях железа.

Контактирующая способность силикагелей, обработанных растворами хлорного железа, значительно повысилась, при чем, по мере повышения концентрации металла на поверхности силикагеля увеличился процент SO_2 в отходящих газах. Как и следовало ожидать, при обработке промытых и непромытых гелей, распределение металлов на их поверхности не одинаково, на поверхности непромытых силикагелей, загрязненной солями, металл распределяется неравномерно и поэтому эти гели дали значительно меньший процент окисления.

При обработке хлористым алюминием были получены менее удовлетворительные результаты. В отходящих газах обнаружен только сероводород.

Соли железа с медью, нанесенные на силикагель, окисляют H_2S не только до серы, но и до SO_2 .

Обработка сухих силикагелей растворами солей приводит к значительному ухудшению физических свойств последних. Зерна силикагеля трескаются и рассыпаются на очень мелкие кусочки. Поверхность гелей очень неравномерно покрывается металлом, при этом часть соли теряется на стенках сосуда, где происходит обработка.

Силикагели, обработанные солями, также не работают без подогрева. Максимальная температура, которая была достигнута в присутствии этих катализаторов не превышала $150-170^\circ$.

Полученные результаты все-же дают возможность предполагать, что при тщательном подборе активатора нам удастся повысить активность силикагеля таким образом, чтобы вести процесс без подогрева.

Метод нанесения активаторов на поверхность силикагелей также необходимо изменить таким образом, чтобы нанесение не отражалось на физических свойствах катализаторов.

Применение окислов (перекиси) марганца в качестве окислителя во многих процессах заставило нас сделать предположение о возможности использования его для регенерации серы из H_2S .

Чтобы избежать растрескивания силикагелей при обработке раствором соли металла промытых и высушенных гелей, часть соляной кислоты, при осаждении последних, была заменена $MnCl_2$. Был получен совершенно однородный, розового цвета гель, который при достаточном продолжительном прокаливании (4—6 час.) почернел.

Полученный катализатор оказался активней необработанного силикагеля, однако без подогрева все-же не работал.

Чтобы иметь возможность сделать определенные выводы о причинах недостаточной активности катализаторов, получаемых при нанесении металлов вышеупомянутыми способами на силикагель, мы определяли контактирующие способности окис-

лов марганца, железа и меди без носителей. Эти окислы получались в мелко-дисперсном виде, при прокаливании предварительно осажденных содой из раствора какой-нибудь соли (хлористой или серноокислой) углекислых солей (гидратов).

Результаты опытов показали, что наиболее активным металлом является Mn. Процесс окисления, сопровождающийся обильным выделением тепла, очень быстро начинался. Температура в зоне катализатора быстро нарастала, и при достаточной концентрации H_2S в смеси (не ниже 10%) процесс окисления шел непрерывно без подогрева.

Полученные таким-же путем окислы железа разогреваются медленней, причем окисляют часть сероводорода до SO_2 . Все-же процесс идет достаточно хорошо, температура держится.

Активность окиси меди в этих условиях (без подогрева) довольно незначительная, температура растет крайне медленно, и так как весь проходящий через слой катализатора газ не успевает окислиться, образовавшаяся сера оседает на поверхности контактной массы, и процесс прекращается.

При проверке комбинированных катализаторов выяснилось, что окислительная способность его зависит от соотношения тех металлов, которые входят в состав данного катализатора. Частичная замена марганца железом (до 50%) почти не изменяет активности катализатора. При повышении соотношения между железом и марганцем превалируют окислительные свойства железа. Температура нарастает медленно, в отходящих газах повышается процент SO_2 .

Замена марганца медью дает неудовлетворительные результаты. Полученные при изучении этих окислов данные заставили нас критически отнестись к тем методам нанесения, какие были нами применены.

В дальнейшем метод нанесения металла на силикагель был изменен.

Предварительно приготовленный углекислый марганец наносился в виде кашицы на поверхность геля. Полученная масса осторожно высушивалась и прокаливалась.

Все-же нам не удалось избежать при этом растрескивания геля. Поверхность силикагеля оказалась очень неравномерно покрытой окислом марганца.

Несмотря на быстрое разогревание обработанного таким образом геля, неудовлетворительные физические свойства не дают возможности использовать его в качестве контактной массы для окисления сероводорода. Более дешевым и стойким носителем оказался шамот. Предварительно приготовленный углекислый марганец, нанесенный на шамот в виде кашицы, высушенный и прокаленный, дает очень активный катализатор.

Чтобы выяснить какой окисел марганца мы получаем, после прокаливании углекислого при достаточном доступе воздуха, был проделан анализ. Полученный результат дал 61,3% м.

ганца, как будто-бы наиболее близок к перекиси (63% Mn). Однако, мы совсем не уверены в том, что при прокаливании не получается сумма окислов.

Условия прокаливания полученного катализатора очень важны.

Температура прокаливания может колебаться в пределах 400—500°. Прокаливание необходимо вести при достаточном доступе воздуха, в противном случае получается неактивная форма окисла, по своему внешнему виду сходная с MnO. Приготовленный вышеописанным способом катализатор покрыт черным или темнокоричневым окислом марганца.

Изменение цвета катализатора (бывшего в работе) на зеленый дает возможность предположить образование одного из безводных сернистых соединений марганца, в качестве промежуточного продукта реакции, который является передатчиком серы. Это предположение до некоторой степени подтверждается разогреванием катализатора при работе со смесью, которая наряду с довольно большим процентом сероводорода содержит недостаток воздуха.

Таблица 3

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта			Скорость про- хожд. в л в час.	Максимальн.
	До опыта	После опыта	% H ₂ S	% Возд.	% CO ₂		
Mn на шамоте . . .	Черный	Светло-коричн.	5,40	51,13	41,56	80	40—50
Fe на шамоте . . .	Кирпичн.	Очень слабо потемн.	"	"	"	"	"
Mn + Fe на шамоте	Черный	Не измен.	"	"	"	"	"
Mn + Ca на шамоте	Коричн.	Посветлел	"	"	"	"	"
Mn на шамоте . . .	Черный	"	10,50	30,36	59,14	"	50—60
Fe на шамоте . . .	Кирпичн.	Слабо потемнел	"	"	"	"	"
Mn + Fe на шамоте	Черный	Не изменил.	"	"	"	"	"
Mn + Ca на шамоте	Коричн.	Посветлел	"	"	"	"	"
Mn на шамоте . . .	Черный	Зелёный	12,66	64,77	21,73	100	> 360
Fe на шамоте . . .	Коричн.	Черный	"	"	"	"	> 300
Mn + Ca на шамоте	Коричн.	Посветлел	"	"	"	"	60
Mn на шамоте . . .	Черный	Зеленый	21,35	64,62	13,28	"	> 360
Fe на шамоте . . .	Коричн.	Черный	"	"	"	"	> 360
Mn + Fe на шамоте	Черный	Серовато черн.	"	"	"	"	> 360
Mn + Ca на шамоте	Коричн.	Посветлел	"	"	"	"	75

Таблица 4

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта					Результаты опыта			Примечание	
			До опыта	После опыта	Состав смеси			Скорость прожжения газа в л	Максимальная Т°	Состав отходящ. газ.		
	H ₂ S	% воз-духа			% CO ₂	Начальная Т°	Т° при которой взят анализ			H ₂ S		% SO ₂
Mn на шамоте	Черн.		10,13	44,97	44,90	175	100	>360	0,55	2,89	>360	темпер. падала
Mn на шамоте	Черн.		11,22	41,39	47,39	170	60	198	3,56	0,14	190—160	
Fe на шамоте	Кирп.		11,67	44,22	44,08	175	100	>360	0,71	4,36	>360	темпер. падала
Fe на шамоте	"	Зелен. Светло коричн. с зелени. вкрапл. Черный с кирпич. вкрапл.	13,92	45,5	40,62	180	60	271	1,80	3,50	270—260	
Mn + Fe на шамоте	Черн		10,9	52,10	37,00	175	100	>360	0,37	4,20	>360	темпер. падала
Mn + Fe на шамоте	"	Серват. черный Черн. с коричн. вкрапл.	10,04	35,71	54,25	175	60	245	3,31	1,88	235	

В случае, если катализатор по какой-либо причине, (недостаток одного из компонентов в смеси, или катализатор неудачно приготовлен) не разогрелся, однако, сероводород был через него пропущен, он становится светлокоричневым (близкий к телесному). В этом случае образуется другая неактивная модификация сернистого марганца.

Наряду с окислами марганца, на шамот таким-же путем было нанесено: Fe + Mn (1:1) и Mn + Ca (1:1). Чтобы установить минимум сероводорода в смеси, необходимый для ведения процесса без подвода тепла извне, был поставлен ряд опытов с этими катализаторами, при различном содержании H₂S в смеси (табл. 3). Катализаторы очень слабо разогревались и быстро прекращали работу при содержании H₂S в смеси ниже 13—15%.

Повышение концентрации сероводорода влекло за собой более сильное розогревание контактной массы,

Таблица 5

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта				Результаты опыта				
	До опыта	После опыта	Состав смеси		Начальная температура	Скорость прохождения газа в л	Максимальная температура	Состав отходящих газов		То при какой взят анализ	
			0/0 H ₂ S	0/0 воз-духа				0/0 CO ₂	0/0 H ₂ S		0/0 SO ₂
Мп на шамоте	Черн.	зелен.	21,56	40,0	38,44	175	100	357	5,58	0,22	325
Мп на шамоте	•	зелен. желт.	14,64	33,54	51,82	180	60	256	4,40	0,0	245
Fe на шамоте	Кирпич.	черн.	14,58	29,51	55,90	175	100	310	2,65	0,69	305
Fe на шамоте	•	черн. мест.	14,58	28,06	57,36	178	60	186	Проскок H ₂ S очень большой		
Мп + Fe на шамоте	Черн.	серов. черн.	13,94	31,81	54,25	175	100	360	3,47	1,60	360
Мп + Fe на шамоте	•	частич. посерел.	12,16	27,46	60,28	180	60	188	Проскок H ₂ S очень большой		

при чем катализатор Мп на шамоте, при достаточном избытке воздуха, раскаливается. Такая высокая температура приводит к повышению процента SO₂ и коллоидной серы в отходящих газах.

Замена Мп в контактной массе кальцием приводит к совершенно неудовлетворительным результатам. Этот катализатор не разогревается даже при богатом содержании H₂S в смеси.

Катализатор железо на шамоте отличается от катализатора марганец на шамоте быстротой разогревания: тоже самое явление можно наблюдать при частичной (50%) замене марганца железом.

Для того, чтобы установить оптимальное соотношение сероводорода и воздуха в смеси и выяснить влияние скорости мы поставили три серии опытов; с избытком воздуха, эквивалентным количеством и недостатком. При определении эквивалента O₂ (воздуха) мы исходили из уравнения реакции: $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$, т. е. на 1 объем сероводорода — 2¹/₂ объема воздуха.

Результаты приведены в таблицах 4, 5 и 6. Объем контактной массы во всех опытах постоянный 10 см³.

Эти опыты были поставлены с предварительным нагревом, чтобы иметь возможность работать со смесью от 10—15% H₂S.

Избыток воздуха обуславливает повышение % SO₂ в отходящих газах, которое довольно незначительно в присутствии катализатора Мп на

Таблица 6.

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта				Результаты опыта				
	До опыта	После опыта	Состав смеси		Начальная температура газа	Скорость прохождения газа	Максимальная температура	Состав отходящих газов		Температура которой взят анализ	
			% H_2S	% возд.				% CO_2	% H_2S		% SO_2
Mn на шамоте	Черный	{ Зеленый с оранжев. вкрапл. }	11,24	29,65	59,11	175	100 л/ч	325	1,36	0,43	325—270
Mn на шамоте	"	{ Частично зеленый }	10,74	29,60	59,66	175	60 "	205	3,95	0,08	205—185
Fe на шамоте	Кирпичн.	{ Частично почерн. }	11,53	30,16	58,31	175	100 "	325	5,12	3,52	280—260
Fe на шамоте	"	"	10,52	28,85	61,13	175	60 "	208	6,26	0,35	200—190
Mn + Fe на шамоте	Черный	{ Серовато-черный }	10,74	29,60	59,66	175	100 "	270	1,82	1,35	270—260
Mn + Fe на шамоте	"	"	12,0	31,00	57,00	175	60 "	245	4,4	0,7	245—200

шамоте и значительно больше в присутствии катализаторов Fe и Mn + Fe на шамоте. При недостатке воздуха окисление H_2S неполное, в отходящих газах довольно значительный процент неокисленного H_2S .

Как видно из таблицы 6 эквивалентные соотношения H_2S и воздуха не являются оптимальными для процесса. Окисление сероводорода также неполное, кроме того в отходящих газах наряду с H_2S есть и сернистый газ.

Все вышеописанные опыты были проведены при двух скоростях — 60 и 100 л/ч. Полученные результаты как будто бы противостоят основным представлениям о кинетике реакции. При меньшей скорости был получен больший просок сероводорода, однако это объясняется достаточно просто. При прохождении смеси с большой скоростью, большие массы реагирующих компонентов в каждую единицу времени, вызывают более сильное разогревание контактной массы (выше 300°) и процесс окисления идет непрерывно.

Скорость 60 л/ч., очевидно, недостаточна

при таком предварительном нагреве, чтобы достигнуть температуры выше 300° . Поэтому при работе с такой скоростью недостаточная температура в зоне контакта является причиной большего проскока H_2S и прекращения процесса.

Из полученных результатов видно, что лучшие выходы серы, при всех других равных условиях, дает катализатор Mn на шамоте.

В присутствии Fe и Fe + Mn на шамоте более значительная часть серы окисляется до SO_2 .

Наиболее полно окисление сероводорода протекает при избытке воздуха в смеси, однако количество SO_2 в отходящих газах увеличивается. Увеличение объема контактной массы при работе с предварительным нагревом ни к чему не приводит, так как разогревается только верхний (очень тонкий) слой катализатора. На нижнем слое конденсируется сера и увеличение его может повлиять только отрицательно.

Чтобы сделать более полную сравнительную оценку всех изучаемых нами катализаторов, необходимо так провести опыты, чтобы все условия были одинаковы: состав смеси, температура и скорость.

Отходящие газы необходимо отбирать для анализа при одной температуре. Достижение этих условий возможно при небольшом (относительно) содержании H_2S в смеси и постоянном подогреве.

Эти опыты проведенные при двух скоростях 30 и 60 л/ч. показали, что металлические окислы (Mn и Fe) на шамоте значительно активнее силикагеля. Повышение скорости, при неизменности всех других условий опыта, вызывает увеличение проскока сероводорода.

Проверенный, наряду с нашими катализаторами, французский боксит (анализ не известен) по внешнему виду с большим содержанием железа, почти не отличается от катализаторов Mn и Fe на шамоте. Содержание H_2S и SO_2 в отходящих газах незначительно увеличено.

Проведенные с бокситом опыты, с более богатой смесью, без подогрева дали отрицательный результат. Боксит очень слабо и медленно разогревается. Mn на шамоте в тех же условиях очень быстро нагревается до 400° .

Таким образом совершенно очевидным является высокая активность окислов Mn.

Вполне удовлетворительным нельзя назвать метод нанесения последнего на шамот, так как он частично осыпается.

Разработка более простой методики нанесения металлических окислов на поверхность шамота, путем пропитки растворами азотнокислых или хлористых солей и последующее прокаливание для разложения этих солей, или непосредственное осаждение углекислого Mn на шамоте, пока не увенчалась успехом.

Таблица 7

Катализатор	Физические свойства		Условия опыта						Результаты опыта		
	До опыта	После опыта	Состав смеси			Начальная темп.	Скорость прожоген. газ. в л/ч	Максимальная темп.	Состав отходящ. газов		Т° при которой взят анализ
			% H ₂ S	% возд.	% CO ₂				% H ₂ S	% SO ₂	
Силикателъ щелочной (регенерирован.)	Белый	Белый	11,7	35,1	53,2	280	28	350	2,8	0,2	340—345
Силикателъ нейтральный (регенерирован.)	"	"	"	"	"	300	"	360	3,1	0,3	335—360
Силикателъ кислый (регенериров.)	"	"	12,9	43,9	43,2	"	"	320	3,8	0,4	315
Мп на шамоте	Черный	Ярко-зелен.	"	"	"	275	"	350	0,5	1,4	335—345
Fe на шамоте	Кирпич.	Черный	11,1	32,4	56,5	280	"	350	0,5	1,3	335—345
Боксит	"	Част. почерн.	"	"	"	"	"	365	0,8	1,7	335—365
Силикателъ щелочной (регенерир.)	Белый	Белый	11,1	34,6	54,3	300	60	300	4,8	0,0	290
Мп на шамоте	Черный	Ярко-зелен.	"	"	"	"	"	370	1,5	1,7	370—365
Fe на шамоте	Кирпич.	Черный	"	"	"	"	"	400	1,5	2,4	400
Боксит	"	"	"	"	"	"	"	370	1,3	1,3	370

В первом случае, несмотря на равномерное распределение металла, полученный на поверхности шамота окисел не активен. Катализатор не разогревается.

Во втором случае при непосредственном осаждении углекислого Мп на шамоте, нам не удалось достигнуть равномерного распределения металла на поверхности носителя.

В настоящее время мы поставили предварительные опыты по видоизменению методики нанесения в следующем направлении: шамот пропитывается раствором азотнокислого Мп и затем подвергается действию газообразного аммиака. После прокаливания поверхности шамота совершенно равномерно покрыты окислом Мп черного цвета. Этот катализатор работает с предварительным нагревом вполне удовлетворительно.

Регенерация описанных катализаторов еще недостаточно нами проработана. Если прокалить катализаторы Мп и Fe на шамоте при доступе воздуха, то они опять принимают прежнюю окраску.

Регенерированные катализаторы были проверены с подогревом при содержании сероводорода в смеси около 10%. Температура держалась.

Выводы, которые мы можем сделать на основании нашей работы, заключаются в следующем:

1. Окисление сероводорода и одновременное получение серы возможно только при температуре плавления (кипения) серы.

2. Процент сероводорода в смеси должен быть не ниже 8—10. В противном случае процесс прекратится, так как количество выделившегося тепла недостаточно, чтобы нагреть контакт до температуры выше 300°.

Регенерация серы из более бедных смесей возможна, очевидно, (этот вопрос экспериментально не прорабатывался) только при постоянном внешнем подогреве.

3. В зависимости от соотношения H_2S с воздухом можно регулировать состав отходящих газов. При недостатке воздуха окисление сероводорода не полное, однако оно идет только до серы.

Избыток воздуха обуславливает полное окисление сероводорода, вызывая частичное образование SO_2 .

Эквивалентные соотношения приводят с одной стороны к неполному окислению H_2S .

4. Повышение скорости при неизменности прочих условий процесса увеличивает просок сероводорода.

5. Увеличение содержания H_2S в смеси, избыток воздуха при одном и том же содержании сероводорода, повышение скорости (в определенных пределах)— все эти факторы обуславливают более сильное разогревание контактной массы.

6. Применение силикагеля в качестве катализатора возможно только при наличии внешнего обогрева.

Наряду с недостаточной активностью, силикагель все же обладает определенными преимуществами, которые заключаются

в его значительной теплоемкости (по сравнению с активным углем), простоте получения и регенерирования.

7. Мелко-дисперсные аморфные окислы марганца и железа обладают высокой активностью.

Скорость реакции (окисления H_2S) значительно повышается и при содержании сероводорода в смеси не ниже 8—10%, полученная контактная масса дает возможность непрерывно вести процесс окисления без внешнего обогрева.

Процент окисления сероводорода в зависимости от содержания его в исходном газе колеблется в пределах 75—95%.

8. Окисление сероводорода протекает в присутствии небольшого объема (тонкий слой) контактной массы, причем увеличение высоты слоя приводит к конденсации серы на самой массе, т. к. зона реакции находится на поверхности катализатора, где мы наблюдаем максимальную температуру.

В лабораторных опытах объем катализатора для скорости газов до 120 л в час не превышал 15 см³.

9. Предварительные ползаводские опыты на Сталинском азотном заводе (по конструктивным особенностям установки без точного количественного контроля) дали вполне удовлетворительные результаты.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

TROCKENE REGENERATION DES SCHWEFELS AUS SCHWEFELWASSERSTOFF

M. O. Charmadarjan und E. L. Kopeliowitsch

1. Die Oxydierung des Schwefelwasserstoff und gleichzeitige Gewinnung von Schwefel ist nur bei der Schmelztemperatur (Siedetemperatur) des Schwefels möglich.

2. Der Gehalt des Schwefelwasserstoffs im Gemisch darf niedriger, als 8—10%. Sien Es wurde sonst der Prozess aufhören, da die Menge der ausgeschiedenen Wärme nicht genügt, um den Kontakt bis zur Temperatur vorü über 300° zu erwärmen.

Die Regeneration des Schwefels aus ärmeren Gemischen ist augenscheinlich (diese Frage ist experimental nicht durcharbeitet worden) nur bei beständiger ausserer Erwärmung möglich.

3. Abhängig von Verhältnis des H_2S zur Luft, kann man die Zusammensetzung der Abgangsgase regulieren.

Beim Mangel an Luft ist die Oxydierung des Schwefelwasserstoffes nicht vollständig, jedoch geht sie nur bis zum Schwefel.

Der Überschuss der Luft bedingt die volle Oxydierung des Schwefelwasserstoffes, eine teilweise Bildung des SO_2 , hervortufend.

Äquivalente Zusammensetzungen führen einerseits, zur unvollständigen Oxydierung des H_2S , und, andererseits, zur teilweisen Bildung des SO_2 .

4. Die Steigerung der Geschwindigkeit, bei den übrigen unveränderten Bedingungen des Prozesses vergrößert den Durchsatz des Schwefelwasserstoffes.

5. Die Vergrößerung des Gehaltes an H_2S im Gemisch, der Überschuss der Luft bei einem und demselben Gehalt an Schwefelwasserstoff, die Steigerung der Geschwindigkeit (in bestimmten Grenzen)—alle diese Faktoren bedingen eine stärkere Erwärmung der Kontaktmasse.

6. Die Verwendung des Silikagels als Katalysator ist nur beim Vorhandensein einer äusseren Erwärmung möglich.

Mit ungenügender Aktivität zugleich besitzt das Silikagel jedoch bestimmte Vorzüge, welche in seiner bedeutenden Wärmekapazität (im Vergleich zur aktiven Kohle), der Einfachheit der Gewinnung und Regenerierung bestehen.

7. Fein—disperse amorphe Oxyde des Mangans und Eisens besitzen eine hohe Aktivität.

Die Geschwindigkeit der Reaktion (Oxydierung des H_2S) steigt bedeutend und beim Gehalt an Schwefelwasserstoff im Gemisch nicht niedriger, als 8—10%, ermöglicht die gewonnene Kontaktmasse den ununterbrochenen Verlauf des Oxydierungsprozesses ohne äussere Erwärmung.

Der Oxydierungsprozent des Schwefelwasserstoffes schwankt, abhängig von seinem Gehalt im Ausgangsgas, zwischen 75—95%.

8. Die Oxydierung des Schwefelwasserstoffes verläuft bei Anwesenheit eines geringen Volumens (dünner Schicht) der Kontaktmasse, wobei die Vergrößerung der Höhe der Schicht zur Kondensation des Schwefels auf der Masse selbst führt, da die Reaktionszone sich auf der Oberfläche des Katalysators, wo wir die maximale Temperatur beobachten,—befindet.

Bei Laboratoriumsversuchen überstieg das Volumen des Katalysators für die Geschwindigkeit der Gase bis zu 120 L. in der Stunde nicht 15 cm³.

9. Vorläufige Halbbetriebsversuche auf dem Staliner Stickstoffwerk (dank konstruktiven Eigenheiten der Anlage ohne genaue quantitative Kontrolle) ergaben vollständig befriedigende Resultate.

ЗАВОДСЬКІ СПРОБИ ВЖИВАТИ КРОХМАЛЬ, ЩОБИ ПРИШВИДШИТИ ОСАДЖЕННЯ ШЛЯМУ

А. В. Петров

(Український Інститут прикладної фізико-хімії. Лябораторія каталізи та неорганічних колоїдів)

Слов'янський содовий завод добуває кавстик вапновим способом. Суть цього способу така: до кавстициру насмоковують содового розчину, 11—12% на об'єм, до певного рівня. Розчин підігривають парою до 70—80°, пускають мішалку і засипають вапно. Протягом кавстифікації беруть проби і титруючи $\frac{1}{1}$ н. НСІ, визначають пайку зреагованої соди або вапна; тоді вважаючи на аналізу, досмоковують розчину соди або досипають вапна. Цим способом контролюють повне використання соди. Засипавши цілком кавстицир, процес кавстифікації закінчують. Розчинові дають устоятися, а луг після цього зливають. В тому самому кавстицирі таких операцій роблять три. Після цього кавстицир промивають водою і намул, що залишився в кавстицирі, складений переважно із CaCO_3 , вкупі з водою спускають на грязеві фільтри, що з них намул відділяють, як покидь.

Луг із кавстициру надходить до устійників слабого лугу і устоявшись там, проходить спочатку до великих вакуум-апаратів, а потім до малих, де його випарюють до 42—45°. Після малих вакуум-апаратів луг надходить на вакуум-фільтри і далі до устійників міцного лугу, де він підігривається, потім до випарників і нарешті, до топильних казанів, де й кінчиться процес. Спроби Слов'янського содового заводу вживати в роботі замість кам'яного вапна— крейдиане як порівняно дешевше були невдалі, бо крейдиане вапно проти кам'яного дає вдвоє повільніше устоювання намулу і добутий луг засмічений дрібними пластівчастими частками. Заводські спроби з ужитком пришвидшувачів на осадження намулу роблено в кавстицирі на 34000 л і заввишки 2,7 м. Кожну спробу роблено за обставин, пристосованих до заводських.

Весь процес кавстифікації від початку перемішування до кінця тривав від 1 г. 30 хв. до 2 г. 30 хв.

Кавстифікацію проваджено при 92—95° С і нарешті устоювання шляму (прояснювання лугу)—при 95—87° С.

Міцність добуваних лугів дорівнювала від 80—100 г на л розчину.

Скляну трубку з $d=3$ мм, що на її горішній кінець надіто каучукову трубку з затискачем Мора, вставляли щоразу в розчин кавстицира. З закритим затискачем трубку виймали з кавстицира і з висоти прояснюваної рідини над „намулом“ у трубці висновували про швидкість осідання намулу.

Для порівняної характеристики перші спроби зроблено з кам'яним та крейдяним вапном без додатків.

У вживаному у спробах вапні було кальцій-оксиду (CaO): в кам'яному 85—88%, а в крейдяному 70—75%.

Таблиця 1

Вапно кам'яне без додатку крохмалю.
Висота намулу, позначена на % від загальної висоти рідинного стовпа.

Час на хвилини	1-а кавстифікація	2-а кавстифікація	3-а кавстифікація
0	100	100	100
15	89,93	96,30	98,44
30	84,58	90,70	94,40
45	81,42	84,71	89,80
60	73,12	82,14	88,60
75	69,76	77,85	86,80
90	58,49	69,68	84,60
120	51,18	64,78	81,80
150	45,09	54,47	69,20
180	37,15	47,51	68,00
210	35,61	41,63	58,40
240	34,93	35,61	54,00
270	—	—	49,20
300	—	—	48,00

З таблиці 1 видно, що пересічна тривалість устоювання, коли вживано кам'яного вапна, дорівнює приблизно 4,5 год. (див. також діаграму, рис. 1).

Таблиця 2

Вапно крейдяне без додатку крохмалю.
Висота стовпа, що його займає намул, позначена на % до загальної висоти

Час на хвилини	1-а кавстифікація	2-а кавстифікація
0	100	100
90	74,00	—
120	63,60	86,11
150	55,67	—
180	47,20	77,38
210	43,59	—
240	39,80	—
270	38,41	—
300	36,93	62,30
420	—	48,21

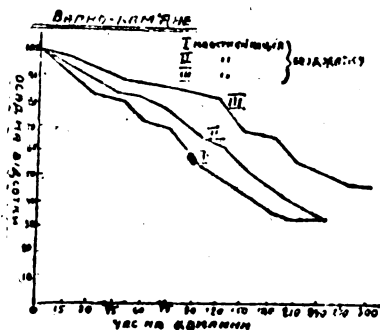


Рис. 1

3-ої кавстифікації з крейдяним вапном (див. рис. 2) не зроблено, бо устоювання тривало пересічно до 16 год. Як видно з таблиці 2 пересічна тривалість устоювання дорівнює приблизно 9—10 год. Порівнюючи результати осадження намулу, можна сказати, що на кам'яному вапні намул осідає удвоє швидше, ніж на крейдяному і добутий луг у першому випадку ясніший, ніж у другому¹.

Як виявлено в лабораторних спробах, тривала дія додатку технічного крохмалю позначається з умістом його 0,01% проти об'єму розчину. Грунтуючись на цьому обчисленні і розпочато експерименти на виробництві.

Добавка крохмалю в різних пропорціях за першою кавстифікацією пришвидшує осадження шлямю. Найменша пайка крохмалю дорівнює приблизно 0,01% до загального об'єма розчину.

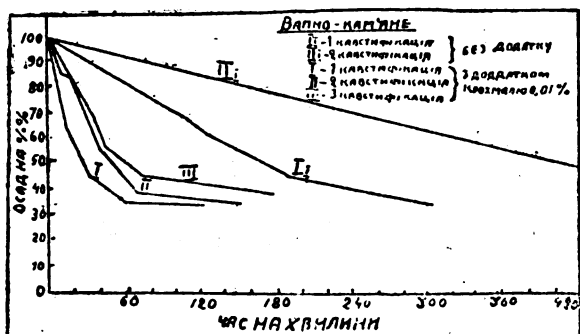


Рис. 2

Менша за неї пайка крохмалю вже не позначається. Від більших пайок крохмалю (0,04—0,03%) луг каламутніє (див. табл. 3).

Таблиця 3

ВАПНО КРЕЙДЯНЕ З ДОДАТКОМ КРОХМАЛЮ
КАВСТИФІКАЦІЯ ПЕРША

Час на хвилини	0,04% крохмалю	0,03% крохмалю	0,014% крохмалю	0,01% крохмалю	0,005% крохмалю
0	100	100	100	100	100
15	87,60	66,01	87,80	60,97	90,51
30	74,00	46,09	76,77	47,56	84,40
45	62,01	35,54	69,68	38,41	75,09
60	52,00	30,08	63,79	36,17	65,21
75	39,63	27,73	54,72	34,96	62,84
90	34,10	—	48,81	—	53,36
120	—	—	34,25	—	42,68
150	—	—	31,89	—	37,59
180	—	—	—	—	35,89
210	—	—	—	—	35,17

¹ Ж. Пр. Хим., Т. IV, № 4 (1931); Ж. Хим. Пром. (друкується).

Таблиця 4

Час на хвил.	Кавстифікація											
	1-а		2-а		3-а		1-а		2-а		3-а	
	0,03%	без крохм.	1-а	2-а	3-а	1-а	2-а	3-а	1-а	2-а	3-а	0,01%
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
15	85,10	89,32	83,73	83,65	94,46	66,01	80,00	84,78	65,5	86,20	87,50	87,50
30	66,66	80,63	67,45	70,43	89,37	46,09	62,74	72,33	49,00	68,00	74,10	74,10
45	52,94	—	55,15	54,08	84,58	35,54	52,94	65,21	42,4	55,03	57,40	57,40
60	38,43	66,79	47,42	49,41	80,43	30,08	41,56	55,13	36,2	46,90	49,83	49,83
75	37,06	63,24	44,84	45,13	—	27,73	38,82	45,06	35,0	38,62	45,14	45,14
90	36,46	54,15	43,25	42,02	—	—	36,00	39,72	34,6	37,31	43,58	43,58
120	34,90	49,40	40,07	41,13	—	—	—	33,60	34,1	36,22	41,20	41,20
150	—	47,00	33,28	36,00	—	—	—	32,00	—	35,70	39,31	39,31
180	—	42,09	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
210	—	39,92	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Щоб в'ясувати дію різних пайок додаваного крохмалю за послідовними кавстифікаціями, зроблено низку спроб. Зокрема ми хотіли в'ясувати такі питання:

а) чи діє додаток крохмалю, даний за 1-ю кавстифікацією, і далі протягом 2-ої кавстифікації (за 1 кавстифікацією додано 0,03% крохмалю, за 2 — нічого);

б) чи позначається на 3-й кавстифікації додаток крохмалю, зроблений за 1 та 2 кавстифікацією (за 1 та 2 кавстифікацією додавали по 0,01% крохмалю);

в) чи діє додаток крохмалю різними пайками за всіма трьома кавстифікаціями (за 1—0,03%, за 2—0,02%, і за 3 кавстифікації — 0,01%);

г) як діє крохмаль, коли додавати його за всіма трьома кавстифікаціями по 0,01%.

Виявилось (табл. 4), що крохмаль, доданий за 1 кавстифікацією, не виявляє дії за другою.

Подібну дію спостерігаємо й після додавання крохмалю за 1 та 2 кавстифікацію на 3-й кавстифікації. А додання крохмалю за кожною кавстифікацією по

0,01% (див. рис. 2) дуже добре позначається на устоюванні намулу¹ (див. табл. 4).

Отже, доведено, що на добування потрібного ефекту в осаджуванні намулу треба за кожною кавстифікацією додавати певну пайку крохмалю.

Висновки

1. Питання про вжиток крейдового вапна для кавстифікації содових розчинів з додатком крохмалю у виробництві розв'язано більш-менш позитивно.

2. Пайка додаваного на пришвидшення крохмалю не більше за 0,01% проти об'єму розчину.

3. Додаток крохмалю спричинює ущільнення кінцевого об'єму осаду.

4. Додаток діє, коли ідкого натрію в розчині є до 100 г на 1 л.

5. Крохмалю можна вживати і пшеничного і картопляно-технічного. З успіхом можна вжити звичайної картоплі, очищеної від лушпиння.

6. Швидкість осадження крейдового намулу, з додатком крохмалю виходить удвоє більша, ніж із кам'яним шлямом, і в 5 раз більша, ніж із крейдовим шлямом, коли нема крохмалю.

7. Додаток крохмалю не позначається на добротності остаточного продукту.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

BETRIEBSVERSUCHE DER VERWENDUNG VON STÄRKE ZUR FÄLLUNG DES SCHLAMMES BEI DER KALKMETHODE

A. W. Petrow

(Ukrainisches Institut für angewandte physikal. Chemie. Laboratorium für Katalyse und anorganische Kolloide)

Die Frage der Verwendung von Kreidekalk bei der Kaustifizierung von Sodalösungen unter Verwendung von Zusatz (Stärke) ist im Betriebe mehr oder weniger befriedigend gelöst worden. Die Menge der zur Beschleunigung zugegebenen Stärke übersteigt nicht 0,01% im Bezug zum Volumen der Lösung. Die Zugabe der Stärke erzeugt eine Verdichtung des Endvolumens des Niederschlags. Man kann wie Weizen- so auch Kartoffelstärke — technisches Produkt verwenden. Mit Erfolg können gewöhnliche abgeschälte Karioffeln verwendet werden. Die Geschwindigkeit der Fällung von Kreideschlamm mit Stärke ist zweimal grösser, als diejenige bei Steinkalk und 5 Mal grösser, als in Abwesenheit von Stärke beim Kreidekalk. Die Wirkung des Zusatzes entsteht beim Gehalt von Ätznatron in der Lösung bis 100 Gr. im Liter.

¹ Патент заявлено.

ЗАВОДСКИЕ ОПЫТЫ ПО ПРИМЕНЕНИЮ КРАХМАЛА ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ ШЛАММА В ИЗВЕСТКОВОМ МЕТОДЕ

А. В. Петров

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа
и неорганических коллоидов)

Реферат

Вопрос о применении меловой извести при каустификации содовых растворов с применением присадки (крахмала) в производстве разрешен более или менее положительно.

Количество прибавленного в качестве ускорения крахмала не превышает 0,01% по отношению к объему раствора. Прибавление его вызывает уплотнение конечного объема осадка. Крахмал можно применять как пшеничный, так и картофельный — технический продукт. С успехом может быть применена обыкновенная картошка очищенная от шелухи. Скорость осаждения мелового шламма с крахмалом получается в два раза больше, нежели при каменной извести и в 5 раз больше чем в отсутствии крахмала при меловой извести. Действие присадки происходит при содержании едкого натрия в растворе до 100 г в л.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТА НАТРИЯ ПО СПОСОБУ ЛЕВИГА I.

М. О. Хармадарьян и Г. В. Марченко

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

Механизму реакции в твердых смесях посвящен целый ряд работ, из которых наиболее обстоятельными являются работы Тамманна¹ и Яндера².

Тамманн указывает, что начало реакции совпадает с температурой внутреннего перемещения молекул или атомов в кристалле и что t^0 рекристаллизации лежит обычно значительно ниже t^0 плавления.

Яндер же считает, что скорость реакции между кристаллическими веществами зависит от скорости диффузии реагирующих веществ через продукт реакции, завися в то же время в сильной степени от величины зерен, входящих в реакцию компонентов.

Образование феррита натрия происходит путем сплавления окиси железа с карбонатом натрия при высоких температурах (1100—1200°), достигаемых при помощи дорогого жидкого топлива — безольного мазута, при этом коэффициент полезного действия последнего крайне низок (4—5%),³ что еще больше обесценивает его перед другими способами: известковым и электролитическим и снижает такие его преимущества, как получение щелоков с содержанием до 40% каустика.

Не взирая на это, способ Левига до сих пор не подвергся никакому конкретному улучшению и усовершенствованию, оставаясь в первоначальном своем технологическом оформлении, построенном на чисто эмпирических данных, без какого бы то ни было теоретического или научного обоснования химизма процесса.

Правда, в последнее десятилетие в некоторых странах (Япония, Англия) и у нас проведен ряд работ по изучению этого процесса.

Начиная с 1923 г. способ Левига систематически изучается рядом японских химиков, опубликовавших серию сообще-

¹ *meTan. Zt. f. anorg. Ch.*, 149, 21 (1925) и др.

² *W. lander. Zt. f. anorg Ch.* 163 1, (1927); 166, 31 (1927); 168, 15 (1927).

³ Соколов, *Ж. Хим. Пр.*, 3, 251 (1931).

ний¹, которые, к сожалению, цитируются большей частью в виде кратких рефератов, почему воспользоваться их работами весьма затруднительно.

Результаты работ японских химиков сводятся к тому, что образование феррита натрия происходит в среднем при $t^0=850^{\circ}$ и при соотношении соды и руды 1:1,8.

Методика выполнения опытов, степень измельчения компонентов шихты и создаваемый при этом температурный режим авторами не приводится.

Патент Блатнера², о котором кратко сообщает Гирхберг³, основывается на ускорении процесса образования феррита прибавлением небольших количеств катализатора. Состав шихты отвечает отношению 1:1,5, при чем сода может применяться природная со значительными примесями (NaCl и Na_2SO_4); выделяющаяся CO_2 полностью утилизируется для получения соды.

При этом необходимо иметь тесное смешение обоих компонентов соды и железа, предварительно тонко измельченных. Процесс обжига важно вести в тонком слое.

На основе этих работ, сообщает автор, возникла необходимость конструирования нового типа печи, могущей удовлетворить этим условиям. Оформление же такой печи встречает большие конструктивные затруднения, что задерживает практическое использование метода Блатнера. Каков температурный режим и температура обжига, какова природа катализатора, указаний в приведенных сообщениях не имеется, почему и затруднительно судить об эффективности патента.

Из русских работ известны сообщения Соколова⁴, выдвигающие назревшую проблему реконструкции процесса Левига с его крайне тяжелым тепловым балансом, а также обзорное освещение теоретических данных, направленных к изучению и объяснению процесса каустификации, происходящего в тамбурах.

Ятлов⁵ в своих исследованиях приводит результаты, полученные им от применения в этой реакции различных руд (бакальской, криворожской, кутимской и тагильской).

Выводы, к каким приходит автор, сводятся к возможно тонкому измельчению реагирующих веществ и к отрицательному действию высоких температур.

Автор находит возможным, при использовании отходящего углекислого газа, перейти к реконструкции печи с непрямым обогревом и к снижению температуры реакции до $860-900^{\circ}$.

¹ J. Ch. Soc. Ind. Japan., 26, 827—842, (1923); 30, 331—335; 30, 158—162; 31, 53—56; 31, 166—169 и др.

² Eng. Pat. 203271, (1923).

³ Chem. Zt., 51, 765, (1927).

⁴ Ж. Хим. Пром., 3, (1951).

⁵ Ж. Хим. Пром., 14, (1929).

хотя цифровые данные, полученные ими не дают основания к таким выводам. Наибольший процент выхода достигается в приведенных данных для криворожской руды в 89,7% при температуре 1000°, после чего реакция немного замедляется, давая 84,9% при 1100°, при 1150° масса плавится.

В части влияния избытка окиси железа, из результатов Ятлова видно, что максимум каустификации для криворожской руды соответствует отношению 1:3, а для кутимской даже 1:4.

Далее автор сообщает, что по случайному замеру раскала стенок тамбуров на Березниковском содовом заводе оптическим пирометром t^0 оказалась равной 1200°.

Профессор Лукьянов¹, описывая способ Левига в том виде, как он осуществляется на наших заводах, считает, что процесс каустификации в тамбурах в основном происходит на участке двух метров от выхода феррита в зоне температур 1000—1200°.

Экспериментальная часть

Основная цель первой части нашей работы была направлена к выяснению условий образования феррита натрия при более низких температурах, чем это принято на наших заводах (1100—1200°), а также к установлению оптимального состава входящих в шихту компонентов, времени обжига и температурного режима процесса.

Эти данные необходимы были для дальнейшего изучения этого процесса с применением соответствующих катализаторов.

Первые ориентировочные опыты были произведены с целью изучения в лабораторных условиях реакции каустификации в том виде и состоянии, как она выполняется на заводах.

Для опытов была взята техническая кальцинированная сода и железная руда в том виде, как она применяется на заводе Донсода.

Анализ руды дал следующий состав:

Fe ₂ O ₃	97,81%
FeO	1,33 .
SiO ₂	0,84 .

В первых ориентировочных опытах отвешенные количества соды и руды при соответствующем отношении тщательно перемешивались стеклянной палочкой в фарфоровом тигле и полученная смесь в том же тигле загружалась в накалившую до температуры обжига тигельную печь, где и выдерживался при данной температуре определенное время.

¹ Курс хим. тех. (1923).

Полученный феррит выщелачивался при кипячении 20—25 м. в 200 см³ воды и полученный щелок отфильтровывался и анализировался по Винклеру.

Таблица 1

Отноше- ние соды к руде	Время	Темпера- тура (в град.)	% кауст.	Отноше- ние соды к руде	Время	Темпера- тура (в град.)	% каустиф.
1:4	30	900	41,8	1:3	180	950	30,0
1:3	10	900	32,0	1:2,5	30	900	32,5
1:3	30	900	33,0	1:2	30	900	34,0
1:3	30	900	47,3	1:1,8	30	900	40,0
1:3	30	900	38,0	1:1	30	900	33,5
1:3	60	900	36,7				
1:3	30	1000	26,0				
1:3	30	1100	4,0				

Результаты этой таблицы показывают, что % каустификации во всех случаях крайне низок, несмотря на то, что варировалось время обжига, температура и различные соотношения шихты.

Однако никаких заметных закономерностей не было обнаружено. Причины низкого процента каустификации и отсутствие закономерности, вероятно, происходит из-за недостаточного измельчения компонентов, неудачного температурного режима и не соответствующей подготовки шихты.

В работах Ятлова, применявшего такой же температурный режим при загрузке в накалившую печь, приводятся результаты каустификации значительно повышенные, что связано, наверно, с введением определенных фракций измельченной руды.

Поэтому в следующих опытах применялась шихта с точно определенным измельчением руды, с целью изучения влияния температурного режима на скорость реакции, а также установления рационального состава шихты.

Ситовый анализ руды дал следующие фракции:

1. Диамет. < 0,01 мм 31,75%
2. " от 0,01 до 0,06 мм 18,25 "
3. " " 0,06 до 1 мм . . . 22,75 "
4. " больше 1 мм 27,25 "

Для опытов бралась фракция с диаметром частиц < 0,01 мм. навеска соды и руды отвешивалась не на каждый опыт отдельно, а для целой серии, примерно на 10 опытов в определенных

соотношениях, с целью достигнуть тщательного перемешивания и из полученной смеси отвешивалась навеска для каждого опыта.

Анализ феррита выполнялся следующим образом: полученный феррит выщелачивался 200 см³ воды при кипячении 10—15 м., отфильтрованный щелок делился на две части, в одной определялась общая щелочность, в другой после обработки по Винклеру ВаСl₂ определялось количество едкой щелочи. Отношение числа потраченных см³ кислоты при первой титрации к см³ второй и умноженное на 100 давало нам % каустификации.

Обжиг производился в муфельной печи, нагретой до 900°; температура контролировалась платиновой термопарой.

Таблица 2

Отношение соды к руде	Время прокалки	Температура	% каустификации
1:1,8	30 м.	900°	84,8
"	" "	"	70,4
"	" "	"	69,4
"	" "	"	69,8
"	10 "	"	53,3

Данные таблицы определенно указывают, что тонкое измельчение руды влияет на рост процента каустификации, хотя повторные опыты дают значительные отклонения друг от друга в выходе каустика.

Ряд опытов по выяснению наилучшего соотношения руды и соды привели к отношению 1,8—2:1, дающему наибольший выход при 900° и 30 мин. прокаливания.

Остановившись на благоприятном соотношении (1:1,8—2) шихты, следующие опыты были поставлены с целью выяснить влияния температуры и режима обжига на процессе каустификации.

Все опыты ставились в муфель при t°—200° и каждый тигель вынимался из печи при соответствующей температуре.

Таблица 3

t°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	850°	900°	1000°	1100°	1200°
% каустификации	0,5	1,6	1,8	2,3	13,5	41,0	88,8	86,3	88,5	86,7	67,4

Результаты этой таблицы дают температурный оптимум, лежащий в пределах 850°, давая удовлетворительный % разло-

жения карбоната (88,8%). Необходимо отметить, что относительно удовлетворительный процент каустификации был получен при t° 850°—1100°, главным образом, за счет благоприятного температурного режима, осуществленного постепенным повышением температуры, начиная от 200°.

В таблице 4, как и в последующих приводятся средние данные из нескольких опытов, т. к. с изменением режима обжига повторные опыты давали отклонения друг от друга, не превышающие 1—3%.

Таблица 4

Отношение соды к руде	Время прокалики	Время при 850°	% каустификации	
1 : 2	от 400° до 860°	60 м.	10 м.	87,1
"	от 300° до 850°	10 м.	10 м.	89,8
"	от 400° до 850°	80 м.	10 м.	91,5
"	Без предвар. нагревания	10 м.	10 м.	72,3

Показатели процента каустификации этой таблицы ясно подчеркивают, что постепенное повышение t° обжига, начиная с 300—400° до 850°, при которой выдерживается около 10 м., является фактором, обуславливающим вполне удовлетворительный процент каустификации. Контрольный опыт для сравнения был помещен в горячую печь с $t^{\circ} = 850^{\circ}$, при которой и выдержан также 10 м., и дал низкий процент каустификации, не превышающий 72,3%.

Таким образом, применяя руду с диаметром частиц $< 0,01$ мм и ведя процесс с постепенным повышением температуры, можно считать конец каустификации при $t^{\circ} = 850^{\circ}$.

Однако практическое использование на заводах этого режима с применением тонкого измельчения руды встретит определенное затруднение, требующее создания больших помольных мельниц, что сможет обесценить полученное снижение температур.

С целью приблизить опыты к существующим заводским условиям были поставлены опыты с тонким порошком соды, руда же бралась в том виде, как она применяется на заводе Донсода.

Необходимость измельчения одной соды до тонкого порошка (примерно—0,01 мм) вытекало из того наблюдения, что смешивая в ступке мельчайшую руду ($< 0,01$ мм) с технической со-

дой, было замечено, что сода при этом всегда содержит комочки, отдельные кристаллы, спекшиеся небольшие кусочки, которые при смешении с тонким порошком руды требовали растирания с помощью пестика, чтобы образовать тесную смесь шихты.

Предполагая, что измельчение только соды, сможет, при механическом смешении с рудой в том виде, как она применяется на заводе, создать значительно большую поверхность реагирующих веществ, обволакивая содовой пылью каждый кристаллик и кусочек окиси железа, что обеспечит улучшение процесса обжига.

Отношение соды и руды взято также 1:2, при чем все опыты загружались в печь при 200°, а вынимались при температурах, приведенных в таблице без выдерживания при максимальной t°.

Таблица 5

Отноше- ние соды к руде	Время	Температура	°/о каустификации	Отноше- ние соды к руде	Время	Температура	°/о каустификации
1:2	60 м.	200 — 700°	8,0	1:2	185 м.	200 — 950°	87,5
.	75 "	200 — 800°	23,3	.	65 "	200 — 1000°	89,6
.	95 "	200 — 850°	57,0	.	80 "	200 — 1100°	90,5
.	125 "	200 — 900°	91,5	.	145 "	200 — 1200°	69,1

Из приведенной таблицы видно, что процент каустификации получается вполне удовлетворительный, хотя температура при этом отодвигается вверх в среднем на 50°, достигая в этом случае оптимума в 900°, после чего реакция и тут замедляется.

Нужно при этом отметить, что в некоторых опытах с растертой только одной содой, вместо приведенных соотношений 1:2, были взяты отношения 1:3 из расчета, что наличие некоторого избытка руды в этом случае сможет ускорить реакцию, обеспечив оптимальную температуру в 850°.

Полученные результаты этих опытов полностью не оправдались, но процент каустификации при этом поднялся до 81,5% при 850°, вместо 56% при той же t° и соотношении 1:2.

Отсюда не исключается вероятность, что этот состав шихты в процессе обжига в условиях перемешивания сможет дать при t° = 850° необходимый в практике процент каустификации в пределах 90%.

Во всех опытах при этих температурах феррит получается не спекающийся и легко выщелачивается, что дает право допускать возможность улучшения процесса диффузии.

Для проверки влияния на каустификацию, в условиях выработанного температурного режима заводской шихты, взятой в отношении 1:2, поставленные опыты дали следующие результаты (руда и сода не измельчены).

Таблица 6

t°	600°	700°	800°	850°	900°	950°	1000°	1100°	1200°
% каустификации	0,9	3,1	25,7	60,3	82,4	84,8	86,6	84,6	50

Из таблицы видно, что в этом случае процент каустификации растет вплоть до 1000°, давая все же низкий выход (86,6) каустика.

Время обжига во всех случаях с постепенным повышением температуры не превышало 60 м.

На рисунке 1 приведены кривые для трех различных шихт: 1 заводская, табл. 6, 2 тонко измельченная руда и сода ($\alpha < 0,01$ мм) табл. 3 и 3 измельченная только одна сода — табл. 5.

Характерной особенностью всех кривых является наблюдаемые два подъема: первый в пределах температур 600—800° и второй крутой от 800° до 900°. Максимум выхода для первой шихты достигается при $t^{\circ} = 1000^{\circ}$ для второй — 850° и третьей — 900°. Все три кривые дают при 1000° незначительное увеличение выхода каустика (второй максимум) и начиная с 1100° наблюдается резкое снижение процента каустификации.

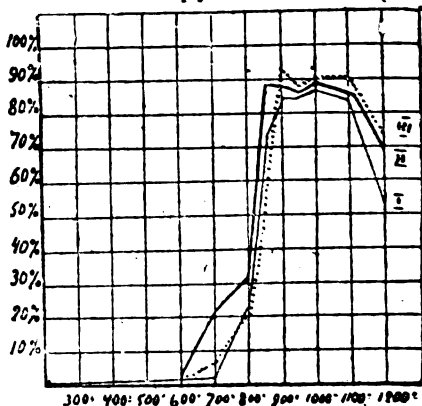


Рис. 1

Кривая 3 с измельченной только содой дает процент каустификации выше, чем даже шихта с измельченной рудой и содой, что, вероятно, объясняется тем, что тесная смесь представляет плотную компактную массу, затрудняющую, очевидно, свободное выделение CO_2 , увеличивая внутри массы газовое давление, в то время, как нерастертая руда образует менее плотную массу шихты, чем облегчается выделение CO_2 . Наличие тонкого порошка соды, обволакивающей все частички железа обеспечивает, очевидно, необходимую поверхность реагирующих веществ.

Выводы

1. Температурный режим и величина поверхности реагирующих веществ в процессах, протекающих в твердой фазе, играют решающую роль.

2. Процесс образования феррита можно вести при значительно более низких t° — порядка 850°, если шихту подготовить из тонко измельченной руды и соды.

Если измельчать только соду, t° обжига может быть достаточно 900° , допуская в то же время вероятную возможность снизить и его до 850° , применяя некоторый избыток руды (1:3) и перемешивание.

3. Феррит получается не спекающийся и легко подвергается выщелачиванию.

4. Для получения необходимого температурного режима ($200-850^{\circ}$) в заводских условиях, можно было бы использовать существующий тамбур, переведя его на чаружный обогрев подобно вращающимся печам для кальцинации соды, а выходящий из тамбура феррит при t° примерно $500-600^{\circ}$ направить через определенной конструкции муфель, расположенный в самой топке под тамбуром в месте наиболее высоких температур топочных газов и нагреваемый до $850-900^{\circ}$, в котором во время прохождения шихты и заканчивается процесс реакции.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

GEWINNUNG DES NATRIUMFERRITS NACH DEM LEWIG— VERFAHREN

M. O. Charmadarjan und G. W. Martschenko

Das Temperaturregime und die Grösse der Oberfläche von reagierenden Stoffen spielen bei den Prozessen, welche in harten Phasen verlaufen, eine entscheidende Rolle. Den Prozess der Natriumferritbildung kann man bei niedrigeren Temperaturen—bei 850° durchführen; falls man die Schicht aus fein zerkleinertem Erz und Soda zubereitet.

Die feine Zerkleinerung nur von Soda allein ermöglicht die Temperatur bis 900° herabzusetzen, und durch Umrühren und Verwendung von einigem Überschusses von Erz (1:3) wird eine *locutulle* Möglichkeit das Kalzinieren auch in diesem Falle bei 850° durchzuführen geschaffen.

Zur Verwirklichung des notwendigen Temperaturregimes ($200-850^{\circ}$) in Betriebsbedingungen mit Ausnutzung des vorhandenen Tamburs, ist es notwendig ihn auf Aussenerwärmung überzuführen, gleich den Öfen für Sodakalzinierung, mit der Bedingung, jedoch, dass das aus dem Tambur herauskommende Ferrit bei der Temperatur von ungefähr $500-600^{\circ}$ durch eine Muffel von entsprechender Konstruktion geleitet wird. Die Muffel befindet sich in der Zone von maximal hohen Temperaturen der Feuerungsgasen und wird bis $850-900^{\circ}$ erwärmt, wo die durchgeleitete Schicht den vollen Prozess der Zersetzung des Karbonats beendet.

ПОЛИВА БЕЗ ОЛИВА В КУСТАРНОМУ ГАНЧАРСЬКОМУ ВИРОБНИЦТВІ

Л. І. Сивопляс

(Український інститут прикладної фізикохімії. Лябораторія мінеральної технології).

Справа з оздоровленням ганчарства в основі сходиться на заходи проти отрутно́ї дії олива, вживаного у виготовленні поливи, що нею покривають вироби.

Розв'язок цієї справи — заміна оливомісної поливи на безолив'яне — оздоровить обставини роботи у ганчаря-кустаря.

Олив'яну поливу кожен кустар-ганчар виготовляє сам у себе дома. В чавунних казанках розтоплене оливо спочатку оксидують до оливоII-оксиду. Топлення та оксидацію провадять, безупинно помішуючи і під цей час чимало виділюється пари отрутного олива. Виготувавши оливо-оксид, складають рецептуру поливи, вважаючи на властивості черепка. Цю поливу роблять з оливоII-оксиду та піску в певних пропорціях.

Масу перемелюють на спеціальних жорнах і ретельно змішують. Полива готова до вжитку. Є два способи покривати поливою черепок: мокрий та сухий. Суть мокрого — та, що попередю масу розмішують з водою на кашку і посуд поливають нею.

Сухим способом — суху масу присипають на черепок, попередю обмащений мазутом, дьогтем або патокою. Покритий тим або іншим способом посуд закладають у спеціальні горна, де полива топиться і щільно пристає до черепка; разом з тим посуд випалюється. Температура в горнах у кустарній обстанові змінюється від 800—900°. Отже, полив'яний посуд, що в його поливі інколи буває до 60% оливо-оксиду, хоч зверхньо й відзначається добрим виглядом, але під час вжитку, надто коли на нього діють кислоти, навіть органічні, легко дає оливо в формі оливових солей, а через те вжиток такого посуду дуже шкідливий.

Призначення поливи, добре стопленої з черепком, дуже різноманітне. Полива надає черепкові блиску, робить поверхню черепка гладенькою, твердою та міцною, непроникальною для рідин та газів. Вважаючи на це призначення, треба, коли вибирають склад поливи, завжди зважити добротність черепка, його склад та механічну підготову складників майбутнього черепка. коефіцієнт розширу, обставини випалу. Знати останні чинники — річ дуже важлива, коли складають рецептуру поливи. Інакше

полива виходить непридатна з цілою низкою ганджів, як от: цек, відскакування полива, тьмяність, бульби, розчинність у воді, кислотах та лугах. Складання рецептури на поливу, що вдовольняє зазначені попереду вимоги і разом з цим не містить шкідливих домішок олива, ускладняється ще в кустарній обстанові тим, що в різних районах різний буває склад черепка, обставини випалу та температура печі.

Лябораторні спроби, зроблені, щоб вишукати поливу, що вдовольняє зазначені попереду вимоги і не містить олива, в основі зведено до заміни олива на боракс та боратову кислоту, а також на добір такого складу, що в ньому не було б і бораксу та боратової кислоти.

За основну сировину на наші поливи були легкотопкі глини різних ганчарських районів, кварц, кварцевий пісок, крейда, сода, боракс тощо. Усе це уживали в стані дуже подрібненому та пересіяним попереду через сита з 10.000 дірочок на $см^2$.

Перші рецепти наших полив виготовлено з ужитком бораксу та боратової кислоти.

Фрита № 1

Фаянсова маса	1000 г
Кварц	200 „
Каолін	3 „
Боракс	800 „
Боратова кислота	70 „
Сода	90 „

Змішавши ретельно складники, поливу фритували в 1100° . Добута полива виходить прозора без тьмяного відтінку та без бульб. Дуже подрібнену поливу розмішували з водою на кашу і нею поливали черепки. Пайку води брали пересічно 1:1, вважаючи на поруватість черепка. Черепки, облиті поливою, випаювали в печі з початковою температурою 800° , а закінчувався процес при 900° . Полива щільно приставала до черепка, була блискуча й прозора, відзначалася достатньою твердістю і давала невеликий цек. Коли посуд швидко охолоджували, цек не збільшувався і полива не відскакувала від черепка. На зверхній вигляд та на основі фізичних властивостей ця полива не гірша була за олів'яну. Поливіяний посуд випробовували на кип'ятіння з 4%-ю ацетатовою кислотою протягом кількох годин із аналізу виявляли лише невеликий % вимитих боратів.

Поливу випробувано з достатнім результатом на черепках районів: Опішня, Кременчук та Межиріччя.

Полива № 2 — 7

Легкотопної глини	360 частин
Кварцу	120 „
Крейді	52 „
Соди	360 „
Руди (Fe, Cu або Mn)	30—90 „

Поливи № 2—7 відзначалися одна від одної різними пайками оксидів міді, заліза або мангану в їхньому складі і тим, що в них не було бораксу та боратової кислоти. Склад полив пристосовували до черепків Маріюпільського району і не фритували. Складники поливи дуже дрібнили, ретельно змішували і на кожні 100 частин мішанини брали 75 част. води. Після довгого збовтування обливали черепки. Випалювали при 850—940°. Полива на вигляд була темнобура, або зеленяста—як до доданого оксиду, тверда, але з цеком: А черепки, видержані протягом 2-х годин у печі з 940°, не давали цеку навіть від швид-



Рис. 1



Рис. 2

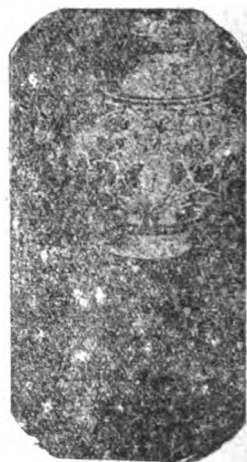


Рис. 3

кого охолодження. Полива не втрачала кольору та блиску від кип'ятіння з 4% -ю ацетатною кислотою.

Негативна властивість усіх полив, як виявилось, було з'явлення вицвітів на поверхні черепків. Спричинюється до цього домішка у поливі великої пайки лугу.

Полива № 11

Легкотопної глини	25 г
Кварцу	4 "
Крейди	2 "
Соли	25 "
Залізної руди	6 "

Полива № 11 різнилася від попередніх великим умістом залізної руди. Поливу з таким складом, не фритовану, зжито на покриття водопровідних труб із глин Владикавказького району (Північн. Кавказ). Випалювали при 940—950°. Полива на черепку виходила темнобура на колір, блискуча, тверда і без цеку.

Дію води з різними розчинними солями за методою описаною в Lunge, полива № 11 видержала протягом 15 день, не змінившись.

Полива № 19

Глини	60 ч.
Кварцу	3 „
Крейди	3 „
Соди	50 „

Полива № 20

Глини	50 ч.
Кварцев. піску	10 „
Крейди	5 „
Польового скалинцю	5 „
Соди	50 „

Нефритованою поливою покривали черепки із Гжелської глини Московського району. Вироби покривали і випалені попереду і не випалені. На випалених виходили кращі результати, на виробих невипалених з'являлися прищі та розколини (через випал позбувалися дії соди на глину). Полива блискуча, тверда: Вицвітів не з'являлося і полива цілком задовольняла поставлені до неї вимоги.

Полива № 21

Глини	60 ч.
Кварцев. піску	10 „
Крейди	5 „
Польового скалинцю	5 „
Соди	50 „

Полива № 22

Глини	60 ч.
Кварц. піску	15 „
Крейди	5 „
Польового скалинцю	10 „
Соди	50 „

Склад поливи для Московського району. Вживали попереду фритовану в 1250°. Фрита виходила зеленяста на колір, прозора. Політі черепки випалювали в 880—920°. У поливі на черепках після охолодження був добрий блиск із яснобурим відтінком та невеликий цек. Від кип'ятіння з ацетатовою кислотою полива не змінювалася і не втрачала свого блиску. Вицвітів не давала.

Полива № 24

Глини	60 ч.
Кварц. піску	37 „
Крейди	13 „
Польов. скалинцю	15 „
Соди	50 „
Скла	20 „

Полива № 26

Глини	60 ч.
Кварц. піску	40 „
Крейди	13 „
Польового скаля	15 „
Соди	50 „
Скла	20 „

Склад поливи добрано на черепки Опішні, Полтавської округи; глину взято з того самого району. Поливи вживали фритованої при 1100°. Полива на черепках достатньої добротности, вицвітів не давала.

Полива № 28

Полива № 29

Глини	50 ч.	Глини	50 ч.
Соди	50 .	Соди	50 .
Кварцу	8 .	Кварцу	8 .
Крейди	3 .	Крейди	3 .
Залізн. руди	4 .	Залізн. руди	14 .
МанганІІІ-оксиду	—	МанганІІІ-оксиду	6 .
Скла	10 .	Скла	10 .

Склад полив на черепки району Білорусі. Обидві поливи фритовано у 1200°. Після фритування брали 40% № 28 та 60% № 29, дуже дрібнили, пересівали і ретельно змішували з водою. Черепки, облиті поливою, випалювали із 880—900°.

Колір поливи яснобурий, з добрим блиском, без вицвітів.

Наведені рецепти полив перевірено в певних районах в обстанові роботи кустарів-ганчарів і результати вийшли достатні. Поливи не відскакували від черепків під час прикрих змін температур. Отже питання про заміну олив'яної поливи на безолив'яну можна вважати за більш-менш розв'язане.

Тепер роблять далі спроби з уточненням визначених рецептів і з спрощенням складу їх. Разом з тим упоряджені будуть широкі спроби по різних районах України, щоб припасувати нову поливу до черепків цих районів та запровадити її у виробництві ганчарського посуду.

За тему і вказівки при виконанні цієї роботи висловлюю подяку завідателю лабораторії проф. М. О. Хармадар'яну.

Надійшло до редакції
17/XI 1933 р.

BLEILOSE GLASUR IN DER HAUSTÖPFERINDUSTRIE

L. I. Siwopljass

(Ukrain. Institut der angewandten Chemie. Laboratorium für Katalyse und anorganische Kolloide)

Um die Arbeitsbedingungen der Töpferindustrie gesund zu machen, ist eine Rezeptur für nicht Blei enthaltende Glasuren durcharbeitet worden. Den Hauptbestandteil der Glasuren bildeten leichtflüssige Tone aus verschiedenen Bezirken der Ukraine, Soda, Quarz, Kreide u. s. w. In ihren Eigenschaften gaben die Glasuren nicht den bestehenden Bleiern nach. Die angeführten Rezepte sind in entsprechenden Bezirken in den Arbeitsbedingungen der Hausindustriellen geprüft worden und befriedigende Resultate erhalten worden.

БЕЗСВИНЦОВАЯ ГЛАЗУРЬ В КУСТАРНО-ГОНЧАРНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Л. И. Сивопляс

Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория минеральной
технологии)

Реферат

С целью оздоровления условий работы гончарного производства разработана рецептура глазури, не содержащих свинца. Главной составной частью глазури являлись легкоплавкие глины различных районов Украины, сода, кварц, мел и т. д. По своим качествам глазурь не уступала существующим свинцовым. Приведенные рецепты проверены в соответствующих районах в условиях работы кустарей и получены удовлетворительные результаты.

ДОБУВАННЯ БАРІЙ-ХЛОРИДУ ЧЕРЕЗ ДІЯННЯ ХЛОРУ НА БАРІЙ-СУЛЬФІД

М. О. Хармадар'ян та К. І. Бродович

(Український Інститут прикладної фізико-хімії. Лябораторія каталізи та неорганічних колоїдів)

До останнього часу на заводах СРСР вживають двох способів добувати барій-хлорид.

Перший спосіб, уживаний на Костянтинівському заводі,—це, як відомо, оброблення хлороводневою кислотою барій-сульфіду, що його добувають, відновлюючи важкий скалинець вугіллям у полум'яних печах.

За другим способом, що його вживають на Бондюзьському заводі, барит стоплюють із кальцій-хлоридом.

Ф. Строков¹ зробив у цьому напрямі велику роботу, взявши за її основу два німецькі патенти та один американський.

За німецьким патентом № 162913 (1907 р.) хлоровий струмінь перепускають через нагрітий BaS. Тоді утворюються барій-хлорид та сірка, що з незреагованим BaS легко дає барій-полісульфіди. Після цього даліше хлорування дуже вповільнюється, бо барій-полісульфіди, топлячись, заважають хлорові проходити вглиб речовини².

За німецьким патентом 417853 (1925 р.) добувають одночасно S₂Cl₂ та BaCl₂, перепускаючи хлор через мішанину BaSO₄ з вугіллям або коксом (або взагалі з речовиною, багатою на вуглець) у високій температурі.

За американським патентом № 1167061 E. V. Grafo добував барій-хлорид, перепускаючи хлор у розчин барій-сульфіду (178 г в 1 л) з $t = 85^\circ$. Тоді утворювався барій-хлорид, а сірка осідала в легкій формі³.

Ф. Строков головну увагу зосередив на тому, щоб розробити обставини хлорування барій-сульфіду в розчині, цебто, щоб уточнити патент № 1167061.

У нашій роботі, що є частина всієї роботи над добуванням барій-хлориду іншими способами, зачеплено обидва напрямки.

¹ Сборник работ Г. М. П. Х., Ленинград, № 7 (1928).

² Brauer D'Ans, I, 3192 (1887—1917).

³ Brauer D'Ans, I, 3191 (1877—1917).

цебто хлорування розчинів барій-сульфіду та хлорування сухого BaS . Але головну увагу зосереджено на другій частині, бо коли ми хлорували барій-сульфід у розчині, то нам не пощастило досягти доволі достатніх результатів.

Хлорування барій-сульфіду в розчині

Упорядження спроби. Хлор безпосередньо із бомби справляли, щоб регулювати тиск, через тищенкову скляницю до змійки, що її ogrivano кип'ячою водою. Із змійки хлор справляли до колби Ерленмаера з розчином BaS , куди продували також нагріте повітря. Згодом схему трохи відмінено: повітря впускали не безпосередньо в конус, а разом із хлором ogrивали до $85-95^\circ$. Після колби Ерленмаера на путі до скляниці, де завішено папір, змочений оливо-ацетатом, вставлено було охолодник, щоб зберегти сталий об'єм рідини під час спроби.

Скляниця з завішеним у ній папірцем правила за контроль відхідних газів на вміст у них водень-сульфіду, якщо він виділювався. Надвишок хлору вбирали ідким натрієм.

Спроби роблено з холодним розчином BaS , а також із доведеним до кипіння. Ухідний хлор у деяких спробах підігрівали, а в інших впускали холодним.

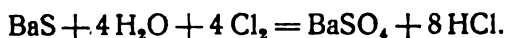
Результати перших спроб дивись у таблиці 1.

Таблиця 1

Наважка BaS на 130 см ³	Обставини спроби					Добуток $BaCl$ в %
	Температура хлору, на $^\circ C$	Температура розчину BaS на $^\circ C$	Чи продували повітря	Аналіза відхідного газу	Тривалість в годинах	
0,9990	Не підгр.	На холоді	Ні	Жваве виділення H_2S	1	1,5
0,9995	"	100	Ні	Жваве	1	13,7
1,0068	"	На холоді	Продували повітря	H_2S нема	1	5,4
1,0001	"	100	"	"	1	9,6
1,0002	80-95	На холоді	Ні	"	1	11,2
1,0002	95	100	Не продували	"	1	6,11
1,0005	95	100	Продували повітря	"	1	23,7
0,9995	95	На холоді	Продували повітря	"	1	15,4

Отже, у всіх випадках добуток барій-хлориду вийшли дуже малі. Зроблено припущення, що в розчині реакція спрямову-

ється на окисацію хлором барій-сульфіду до барій-сульфату за реакцією:



Це припущення потверджено тим, що добуток барій-хлориду протягом часу меншав.

Взявши оптимальні обставини на добування цим способом BaCl_2 (підігрівання вхідного хлору разом із повітрям та кип'ятіння самого розчину з зворотним охолодником і з повільною течією хлору) зроблено спроби.

Результати такі:

За 1 год добуто BaCl_2 на %	23,50
" 2 " " " "	20,18
" 3 " " " "	5,30
" 4 " " " "	3,50
" 5 " " " "	2,90

А коли струмінь хлору дуже сильний, то оксидування діється швидко, бо вже після двох годин у матеріці зовсім не було навіть слідів барій-хлориду.

Згодом також вияснилося, що навіть уже утворений BaCl_2 може випасти в формі BaSO_4 , бо від сильної оксидувальної дії хлору водень-сульфід, що тут виділюється, або сірка, можуть оксидуватися до сульфатової кислоти. Тимчасом ця кислота не посилює нагрюмадження BaCl_2 , а перетворює його на сульфат, що через те й трапляє в нерозчинний остаток.

Отже можливість добувати барій-хлорид, діючи хлором на розчин барій-сульфіду, ми зовсім відкинули.

Добування барій-хлориду через діяння хлору на безводний технічний барій-сульфід

За вихідний продукт у цьому процесі правив технічний барій-сульфід (у ньому було 83—84% BaS) із Костянтинівського заводу.

Упорядження спроби в цьому випадку відзначалося тим, що наважку сухого барій-сульфіду уміщали в порцеляновім човнику у трубку пч—суди впускали й хлор, нагріваний електричним перегрівником.

Надвишок хлору вбираю лугом.

Метод визначати. Щоб визначити пайку зреагованого барій-сульфіду, вміст човника розчиняли у воді. Незреагований барій-сульфід, перетворювали на сульфат, оксидуючи водень-пероксидом і відділяли вкупі з сіркою та вугіллям через фільтрування.

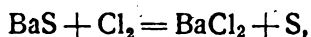
Барій-хлорид визначали в фільтраті звичайним ваговим способом.

Перші спроби роблено з високими температурами, і вони дали великі добутки барій-хлориду. Дивись таблицю 2.

Таблиця 2

Температура на °C	Тривалість в годинах	Добуток BaCl ₂ в %
600	½	71,6
600	1	76,5
600	2	77,3
800	½	96,3
800	1	99,4

Коли течія хлору швидка, то реакція дється так швидко, що сірка виділяючись за реакцією



не встигає утворювати барійIII-сульфіду¹ з залишками незреагованого барій-сульфіду (це буває у випадку з повільним струменем хлору) і летить разом із струменем надвишкового хлору та осідає на стінках охолодженої посудини в формі цілком чистого сірчаного цвіту. У цих випадках не може утворитися сіркаI-хлорид, і сірку можна вловлювати цілком у чистій формі. А утворений барій-хлорид легко можна викристалізувати із матеріці, добутої через розчинення твердої маси в воді.

Дальші спроби роблено тільки при низких температурах (150—200°).

Перші спроби в цьому напрямі роблено з невеликими навантажками барій-сульфіду, вміщеними в порцеляновий човник, а далі прилад зовсім змінено.

Роблені спроби мали виявити оптимальні обставини на добутки BaCl₂, а саме:

1. Вияснити вплив температури процесу на добуток.
2. Вияснити вплив збогчення вхідного хлору.
3. Вияснити, як позначається наявність пари HCl, що його впускають разом із хлором.
4. Вияснити вплив домішки залізоIII-хлориду та пар: як каталізатору.

Результати цих спроб ілюстровано в таблицях 3 та 4.

¹ Строков, loc. cit.

Таблиця 3

Обставини спроби				Добуток BaCl ₂ на %
Температура на °С	Тривалість в годинах	Стан Cl	Упускання HCl (як саме)	
150	2	Сухий	Не впускали	9,11
150	3	"	"	11,6
200	2	"	"	81,0
200	3	"	"	83,6
150	2	Вогкий	Не впускали	9,5
150	3	"	"	11,2
200	2	"	"	81,1
200	3	"	"	84,0
150	2	Не звогч.	Продували з повітрям із швидкістю 16,8 л на год.	16,6
150	2	"	З повітрям швидкістю 54,6 л	23,7
150	2	"	За реакцією NaCl + H ₂ SO ₄	58,7
200	2	"	Без повітря, цебто за реакцією NaCl + H ₂ SO ₄	78,7

Висновки

1. Попереднє сушіння або звогчування вхідного хлору не позначається на добутку BaCl₂.

2. Тривалість хлорування мало позначається на добутку барій-хлориду.

3. Швидкість ухідного HCl (впусканого з хлором) позначається на добутку BaCl₂ близько $t=150^{\circ}$: коли температура більшає, добуток барій-хлориду теж більшає.

4. Коли поряд із хлором перепускали 100% HCl (без домішки повітря), то добутки BaCl₂ більшали майже вдвое з температурою 150°.

5. З температурою 200° додаток водень-хлориду зовсім не позначається на добутку BaCl₂, хоч би яким способом його добували.

Результати спроб із домішкою FeCl₃, а також із домішкою пари зведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Обставини спроби	Тривалість на години	Добутки BaCl ₂ на відсотки	
		t = 150°	t = 200°
Склад			
BaS (1 г) + Cl ₂ + H ₂ O (пара)	2	51,2	79,9
BaS + Cl ₂ + FeCl ₃	2	46,6	—
BaS + Cl ₂ + FeCl ₃ + HCl	2	52,7	83,8
BaS + Cl ₂ + HCl	4	53,6	—
BaS + Cl ₂ + HCl	6	53,1	—
BaS + Cl ₂ + HCl	2	51,7	79,9
BaS + FeCl ₃ + Cl ₂ + HCl	2	52,07	—

Висновки.

1. Пара збільшує добуток BaCl_2 у 150° і діє, як HCl , у тій самій температурі.

2. Пара зовсім не впливає на добуток BaCl_2 . В $t = 200^\circ$, її дія подібна до дії HCl із тією самою температурою.

3. Коли $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ діють на BaS разом, то добутки виходять такі самі, як з дією кожного компоненту нарізно в 150° та 200° .

4. Час хлорування та пайки до даного каталізатора не позначаються на добутку BaCl_2 .

Продукт реакції — зеленястожовтий на колір і дуже тхне сірка-хлоридом. У всіх цих випадках можуть утворитися барій-полісульфіди — цим і пояснюється, чого барій-сульфід важко розкладається: утворені на поверхні барій-полісульфіди заважають хлорові проходити вглиб речовини.

Спроби з великими наважками зроблено трохи в іншому приладі. Прилад являє собою U-трубку, що в її широке коліно засипали BaS . Через друге — перепускали хлор, що проходив крізь шар BaS знизу.

Таблиця 5

Обставини спроби				Добуток BaCl_2 на відсотки
Наважка BaS	Температура на $^\circ\text{C}$	Тривалість спроб в год.	Відміни в спробах	
9,958	150	3	Cl_2	73,7
9,974	150	3	.	87,4
10,06	200	3	.	91,2
10,00	150	2	$\text{Cl}_2 + \text{HCl}$	85,1
10,00	200	2	.	90,6
10,00	150	2	$\text{Cl}_2 + \text{Fe}(\text{OH})_3$	24,5

З добутих результатів бачимо, що добуток барій-хлориду збільшено. Тут виявилось, що 93—94% BaCl_2 можна добути, додавши каталізатору при температурі 150° . Такі самі результати виходять із 200° , якщо поряд з хлором перепускати газовий HCl . Добуток за попередніми результатами можна збільшити, якщо вжити помішування та сумісно перепускати хлор із перегрітою парою. У всіх спробах водень-сульфід не утворювався.

Добуток можна збільшити до 96—97%, якщо сумісно перепускати хлор із перегрітою парою.

У всіх цих спробах H_2S та S_2Cl_2 не виділялися, а сірка виділялася в вільному стані і з певним регулюванням швидкості вхідного хлору вона осідала на холодних стінках трубки.

ДОБУВАННЯ БАРІЙ-ХЛОРИДУ ЧЕРЕЗ ДІЯННЯ ХЛОРУ НА БАРІЙ-СУЛЬФАТ (ВАЖКИЙ СКАЛИНЕЦЬ)

М. О. Хармадар'ян та К. І. Бродович

(Український Інститут прикладної фізико-хімії. Лабораторія каталізи та неорганічних колоїдів).

Ця робота є частина робіт, що ми зробили, вишукуючи найпростіший спосіб добувати барій-хлорид.

На добування барій-хлориду через безпосереднє діяння хлору на барій-сульфат за останні роки є патент. За цим патентом важкий скалинець обробляють хлором із домішкою вуглець-II-оксиду (або іншого газу, що в ньому є СО, приміром водяного), нагріваючи до 800° ¹.

Інші патенти стосуються переважно хлорування барій-сульфіду.

Упорядження спроби

Хлор через тищенкову скляницю та через реометр на спостереження швидкості справляли до трубчастій печі. В деяких окремих випадках він проходив також через електричний перегрівник, де нагрівався до 100° .

Усередину печі вміщали порцеляновий човник з наважкою важкого скалинцю. Температуру в печі виміряли термopарою.

З аналіз перших спроб виявлено, що без каталізаторів у межах 400 — 800° реакція в бік утворення барій-хлориду зовсім не йде.

При 800° спостережено сліди утвореного $BaCl_2$.

Далі зроблено спроби підшукати каталізатори на цей процес. Як каталізатори випробувано цілу низку оксидів деяких металів, їхніх хлоридів та інших сполук. Позитивних результатів з домішкою каталізаторів добути не пощастило. Барій-сульфат не розкладався. З додатком вугілля виявлено зсов у бік утворення барій-хлориду і, нарешті, тільки з сумісним додатком вугілля та Fe_2O_3 або Al_2O_3 пощастило добитися майже цілковитого розкладу $BaSO_4$. Тут багато важила, як виявлено із спроб, реакція сульфату на вугілля. Зроблено також спробу долучати перегріту пару, але спроба не була успішна.

¹ Німецький патент 460572, СВІ, II (1928).

Результати спроб наведено в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1

Обставини спроби				Пайка BaSO ₄ від осадження утвореного BaCl ₂	Добуток BaCl ₂ в %
Наважка BaSO ₄ в г	Температ. в °C	Тривалість в год.	Вжиті катализа- тори		
1,0	400	2	—	Не осідав	0
1,0	600	2	—	—	0
1,0	800	2	—	0,0174	1,74
0,5	600	2	Силікажель	Не осідав	0
0,5	800	2	"	0,0027	5,4
0,5	800	2	Кварц	Сліди	Сліди
1,0	600	2	MnCl ₂	Не осідав	0
1	600	2	FeCl ₃	Сліди	Сліди
1	600	2	AlCl ₃	"	"
1	600	2	Al ₂ O ₃	"	"
1	600	2	Fe ₂ O ₃	Чималі сліди	Чималі сліди

Таблиця 2

Обставини спроби					Пайка BaSO ₄ від осадження утвореного BaCl ₂	Добуток BaCl ₂ в %
Наважка BaSO ₄ в г	Температ. в °C	Тривал. спроби в год.	Катализатор	BaSO ₄ : C		
1,0	600	2	—	1 : 5	0,3285	32,85
1,0	400	2	—	1 : 1	Не осідав	0
1,0	600	2	—	" "	0,5873	58,73
0,5	800	2	—	" "	0,4222	84,4
1,0	600	2	Перегріта пара	" "	Не осідав	0
0,5	600	2	Fe ₂ O ₃	" "	0,4570	91,4
0,5	600	2	Al ₂ O ₃	" "	0,4880	99,6
0,5	600	2	FeCl ₃	" "	0,4681	92,6
0,5	600	2	AlCl ₃	" "	0,4681	93,6
0,5	600	2	Fe ₂ O ₃	1 : 0,5	0,2724	54,1
0,5	600	2	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	1 : 1	0,7540	75,4

Висновки:

- 1) Барій-сульфат у температурі меншій за 800° не розкладається.
- 2) В 800° спостережено сліди утвореного барій-хлориду.
- 3) Хлориди металів та їхні оксиди не зрушують реакцію в бік утворення барій-хлориду.
- 4) Від додатку невеликих пайок вугілля більшає добуток барій-хлориду.
- 5) Від додатку великих пайок вугілля добуток барій-хлориду з 600° доходить до 58%, а в 800° — до 84,4%.
- 6) Від додатку перегрітої пари розклад барій-сульфату зовсім спиняється, коли інші обставини ті самі.

7) Fe_2O_3 , Al_2O_3 , FeCl_3 та AlCl_3 з додатком вугілля, коли його відношення проти сульфату дорівнює 1:1, є дуже гарні ката- лізатори для цього процесу.

8) Без вугілля відзначені ката лізатори є менш активні.

9) Від сумісного додання обох оксидів разом з вугіллям мен- шає добуток барій-хлориду.

Зроблено спроби із спрацьованими зразками вугілля в суміші із спрацьованими Fe_2O_3 та Al_2O_3 .

Результати ілюстровано в таблиці 3.

Таблиця 3

Обставини спроби						Пайка BaSO_4 від осаджен- ня утво- реного BaCl_2	Добуток BaCl_2 в %
Наважка BaSO_4 в г	Наважка вугілля в г	Каталі- затор	Оброб- лення	T° в $^\circ\text{C}$	Трива- лість в год.		
0,5	0,5	Fe_2O_3	I-е	600	2	0,4575	97,4
0,5	0,5	.	II-е	600	2	0,4427	88,5
0,5	0,5	.	III-е	600	2	0,4001	80,1
0,5	0,5	Al_2O_3	I-е	600	2	0,4880	99,6
0,5	0,5	.	II-е	600	2	0,4796	95,9
0,5	0,5	.	III-е	600	2	0,4790	94,8

Добуті результати дають підстави припускати, що спрацьо- ване вугілля та залізові й алюмінійні оксиди можна використо- вувати знову.

Надійшло до редакції
25/XII 1933 р.

ДОБУВАННЯ БАРІЙ-ХЛОРИДУ ЧЕРЕЗ ДІЯННЯ ГАЗУВАТОГО ВОДЕНЬ-ХЛОРИДУ НА БАРІЙ-СУЛЬФАТ (ВАЖКИЙ СКАЛИНЕЦЬ)

М. О. Хармадар'ян та К. І. Бродович

(Український Інститут прикладної фізико-хімії. Лябораторія каталізи та неорганічних колоїдів).

Щодо справи добування барій-хлориду безпосередньо з важкого скалинцю [не відновлюючи його попереду вугіллям у полум'яних печах до BaS] маємо в літературі кілька патентів.

1. Нагрівання $BaSO_4$ у струмені водень-хлориду до температури червоного жару¹.

2. Нагрівання важкого скалинцю та SiO_2 в суміші з паром S_2Cl_2 та відміна цієї методи—здійснення реакції з додатком вугілля, що його долучають² для кращого перебігу реакції при $t=1000^\circ$.

3. Сумісне нагрівання важкого скалинцю з магnezій-хлоридом або з калій-хлоридом і наступне виполіскування добутого продукту³.

4. Оброблення важкого скалинцю вуглецьII-оксидом, або іншими газами, що в них є CO (приміром, водяним газом) за наявності хлору або водень-хлориду. Нагрівають до 800° ⁴.

Розпочату в нас роботу над добуванням барій-хлориду проваджено трьома зовсім різними шляхами.

Завдання цієї статті—описати один із напрямів роботи а саме: оброблення важкого скалинцю газуватим водень-хлоридом.

Упорядження спроби з відміними його в деяких випадках було таке: водень-хлорид, добуваний від дії сульфатової кислоти на кухенну сіль, справляли в трубчасту піч, де температуру виміряли термопарою. Попереду водень-хлорид проходив через контрольну тищенкову скляницю, що регулювала швидкість, та через реометр, що її виміряв.

Наважку барій-сульфату I з вміщали в порцеляновім човнику у середину печі. Надвишок водень-хлориду вловлювали лугом.

¹ С. R. 78593 1874 В. 9. 1674

² СВІ I (1924). Німецький патент 392457.

³ СВІ I (1925). Німецький патент 408511.

⁴ СВІ II (1928). Німецький патент 460572.

Спроба зроблена за таких обставин:

1. Швидкість ухідного газу підтримували на 5—7 л за годину.

2. Температури: 600°, 800° та 1000°.

3. Тривалість спроби 1 год., 2 год. та 3 год.

Перші спроби зроблено без жодних каталізаторів.

Результати цих спроб видно в слідуючих таблицях.

Таблиця 1

Обставини спроби			Пайка BaSO ₄ від осадження BaCl ₂	Добуток BaCl ₂ в %
Наважка BaSO ₄	Температура в °C	Тривалість спроби в год.		
1 г	600	1	0,1680	16,80
1 г	600	2	0,3050	30,50
1 г	600	3	0,5000	50,00

Таблиця 2

Обставини спроби			Пайка BaSO ₄ від осадження BaCl ₂	Добуток BaCl ₂ в %
Наважка BaSO ₄	Температура в °C	Тривалість в год.		
1 г	800	1	0,5560	55,6
1 г	800	2	0,6100	61,0
1 г	800	3	0,9600	96,0

Таблиця 3

Обставини спроб			Пайка BaSO ₄ від осадження BaCl ₂	Добуток BaCl ₂ в %
Наважка BaSO ₄	Температура в °C	Тривалість в год.		
1 г	1000	1	0,8975	89,97
1 г	1000	2	0,9180	91,80
1 г	1000	3	0,9670	96,7

Із чисел бачимо, що реакція утворення барій-хлориду із барій-сульфату можлива. Коли вищає температура, то добуток барій-хлориду більшає. Проте, великої різниці в добутку BaCl₂ при температурі 800—1000° за три години не спостережено, і через це реакцію можна провадити, не збільшуючи температури над 800°.

У спробах з температурами, меншими за 600° , виявлено, що в цих випадках маємо гострий спад добутку барій-хлориду.

Далі впорядковано серію спроб, що ними малося зменшити температуру процесу, долучаючи каталізаторів. У цій частині роботи довелося натрапити на явище негативної каталізи.

У спробах з барій-хлоридом явище антикаталізи виявлено, коли за каталізатор додавали метал-хлоридів, а також оксидів тих самих металів (див. таблиця 4 та 5).

Таблиця 4

Обставини спроби				Пайка BaSO_4 від оса- дження утво- реного BaCl_2	Добуток BaCl_2 в %
Наважка BaSO_4	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Тривалість в год.	Каталізатор		
1 г	600	1}	FeCl_3	0,0810	8,10
1 "	600	2}		0,1120	21,2
1 "	600	1}	NiCl_2	0,0611	6,11
1 "	600	2}		0,1880	18,8
1 "	600	1}	CoCl_2	0,0760	7,60
1 "	600	2}		0,2023	20,23
1 "	600	1}	Cu_2Cl_2	0,0691	6,91
1 "	600	2}		0,1740	17,40

Таблиця 5

Обставини спроби				Пайка BaSO_4 від оса- дження утво- реного BaCl_2	Добуток BaCl_2 в %
Наважка BaSO_4	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Тривалість в год.	Вжитий ка- талізатор		
1	300	1}	Fe_2O_3	0,0010	0,10
1	300	2}		0,0037	0,37
1	300	1}	MnO_2	0,0026	0,26
1	300	2}		0,0087	0,87
1	300	1}	SiO_2	0,0511	5,11
1	300	2}		0,0820	8,20

Отже, через долучення під час процесу металевих хлоридів зменшився добуток барій-хлориду майже вдвоє, а від долучення метал-оксидів — майже в 10 разів.

Зроблено спроби, щоб в'яснити, як позначається пайка до-
даваних каталізаторів на добутку барій-хлориду. Спроба в цьому
напрямі зроблена з залізоIII-хлоридом та крем'яною.

Спробу зроблено так: наважку BaSO_4 на 5 г обливали титро-
ваним розчином FeCl_3 і збовтували у вимірній колбі протягом

певного часу. Після цього BaSO_4 , що в ньому був FeCl_3 , висушували до сталої ваги, вміщали в човник і обробляли HCl .

Таблиця 6

Пайка дода- ного FeCl_3 на г	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Тривалість в год.	Добуток BaCl_2 в %
0,25404	600	2	19,18
0,12702	600	2	20,75
0,025702	600	2	19,91
0,012702	600	2	19,86
0,006621	600	2	19,99
0,0025404	600	2	21,01
0	600	2	30,19

Зовсім інше виявилось в спробах із крем'яною. Відмінно від FeCl_3 , що з ним ріжниця в доданих пайках зовсім не позначалися на добуткові BaCl_2 , зміни в пайці доданої крем'янки дуже змінювали добуток барій-хлориду.

Таблиця 7

Обставини спроби					Добуток BaCl_2 в %
Наважка BaSO_4 в г	Наважка SiO_2 в г	Швидкість HCl в л	Температура в $^{\circ}\text{C}$	Тривалість в год.	
			600		
I	1,0	6	600	2	0,30
I	0,5	6	600	2	16,78
I	0,3	6	600	2	26,90
I	0,1	6	600	2	30,60
I	0,0	6	660	2	30,50

Підсумовуючи першу частину цієї роботи, можна зробити такі висновки:

1. Реакція в бік утворення барій-хлориду з бариту від дії на нього водень-хлориду можлива.

2. Добуток барій-хлориду змінюється як до температури реакції. Коли температура більшає,— добуток теж дуже більшає.

3. Вміст металевих хлоридів дуже зменшує добуток барій-хлориду, коли інші чинники однакові.

4. Вміст оксидів тих самих металів іще дужче зменшує добуток барій-хлориду.

5. Добуток барій-хлориду не змінюється як до пайки адсорбованого залізоIII-хлориду: навіть від найменшої пайки FeCl_3 , добуток BaCl_2 доходить мінімуму, як і від великих пайок.

6. Коли меншають пайки додаваної крем'янки, то добуток барій-хлориду більшає і з мінімальними пайками доходить норми, добутої без крем'янки за тих самих обставин.

Другу частину роботи зроблено з додатком вугілля.

Насамперед зроблено спробу для того, щоб в'яснити температуру відновлення (початок відновлення) $BaSO_4$ до BaS за наявності вугілля.

Результати подано в таблиці 8.

Таблиця 8

Температура в °C	Час прожарювання в год.	Відновлення
400	2	Не відновлювався
600 — 630	2	Сліди Відновився
700	2	
800	2	

З температурою 600°, коли ще немає відновлення $BaSO_4$, зроблено низку спроб з додатком вугілля. У цих спробах виявлено каталітичну дію вугілля (див таб. 9) та збільшення добуток $BaCl_2$.

Першу спробу зроблено з додатком деревного вугілля. Добуток із додатком вугілля, як виявилось, дорівнював 56,9% (проти 30,5 без вугілля за тих самих обставин).

Далі випробувано кам'яне вугілля (кокс), що дало за тих самих обставин 79,60%. Дальші спроби роблено тільки з кам'яним вугіллям.

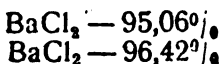
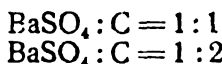
В спробах із кам'яним вугіллям в'яснено оптимальну сурозмірність бариту проти вугілля (див. таблицю 9).

Таблиця 9

Обставини спроби				Добуток $BaCl_2$ в %
Температура в °C	Тривалість в год.	Відміна вугілля	Відношення $BaSO_4 : C$	
600	2	Кам'яне	1:0,05	31,55
600	2	(кокс)	1:0,1	32,98
600	2	"	1:0,5	79,61
600	2	"	1:0,8	82,25
600	2	"	1:0,8	87,03
600	2	"	1:1	91,20
600	2	"	1:2	92,47

Спроба збільшити добуток барій-хлориду, додаючи перегрітої пари разом із HCl із паровитворця через пароперегрівник не дала позитивних результатів. Від додатку пари зменшився добуток $BaCl_2$ (за тих самих обставин) до 30,10%.

Зроблено тригодинні спроби із сурозмірністю $BaSO_4 : C = 1:1$ та $1:2$ і добуто такі цифри при 600°:



Оскільки видно з таблиці 9, великої різниці у добутках із сурозмірностями 1:1 та 1:2 не спостерігаємо. Але сурозмірність 1:1 незрівняно вигідніша, бо вся маса в цьому випадку займає менший об'єм і матриця легко відділяється від осаду, а цього не можна сказати про сурозмірність 1:2.

Зроблено спроби, щоб вияснити, чи можна вдруге використовувати вугілля. Для цього вугілля, відділене від барій-хлориду через промивання гарячою водою, разом із залишками незреагованого BaSO_4 прилучено до нової пайки BaSO_4 і оброблено водень-хлоридом за тих самих обставин.

Добуток $\text{BaCl}_2 = 94,98\%$.

З цього можна зробити висновок, що ту саму пайку вугілля можна використовувати протягом довгого часу.

Підсумки другої частини роботи.

1. Вугілля і деревне і кам'яне править за каталізатор, коли добувають барій-хлорид, діючи газуватим водень-хлоридом на важкий скалинець.

2. Добуток при 600° за три години більше до 95—95,4%, проти 30% без вугілля.

3. Оптимальна сурозмірність сульфату з вугіллям є сурозмірність 1:1.

4. Ту саму кількість вугілля можна використовувати кілька разів.

5. В границях досліджених температур у відхідних газах виявлено SO_2 . Через це поряд із барій-хлоридом можна добувати також сульфатову кислоту.

Надійшло до редакції
25/XII 1932 р.

КОНСЕРВУВАННЯ ПОЛОТНА НА ФІЛЬТЕР-ПРЕСИ

М. О. Хармадар'ян та Л. І. Сивопляс

(Український Інститут прикладної фізико-хемії. Лябораторія каталізи та неорганічних колоїдів)

Швидка зношуваність полотна, вживаного на фільтер-преси у порцеляно-фаянсовій промисловості, що дійшла останнього часу одно-двотижневого часу праці, спричинила низку труднощів для заводів, що вживають полотна, бо попит на полотна дуже збільшився.

Основна причина, що негативно позначається на цілості полотна, — це переважно дія порцеляно-фаянсової маси. Порцеляно-фаянсову масу складають із вогнетривкої глини — каоліну, чистого піску, черепків, розбитого посуду тощо.

Щоб добре змішати подрібнені попереду складники, до мішанини додають води і перепускають її через мішалки. Надмірну воду потім відділяють, фільтруючи через фільтер-преси, де вживають фільтер-пресного полотна.

Рідина фільтрується через шар осаду, що частково проходить у пори фільтер-пресного полотна.

Протягом довгої роботи пори дуже забиваються від дрібного осаду, що ступнево злипається на густу масу і тоді даліше фільтрування рідини стає неможливим. В таких випадках доводиться від часу до часу прати полотна, а це дуже небажана операція.

Швидко зношуваність полотна спричинює його робота в мокрому стані, а також утворення іржавих плям у місцях дотику з металевими частинами фільтер-преса, бо полотна прикріплене до металевих рям фільтер-преса.

Зношуваність полотна пришвидшують дрібні тверді частки, що проходять у пори, бо вони ушкоджують волокна полотна.

Якби знайти спосіб просичувати полотна, то це, з одного боку, забезпечило б полотна від іржавіння, а з другого вкріпило б волокна у полотні і цим самим паралізована була б почасти руйнаційна дія зазначених попереду чинників.

Перед просичуванням полотна його попереду підготовляли так: затопляли полотна в содовий розчин, складений з 1 кг соди, розчиноюї в 25 л. води. Розчин доводили на легкому вогні до кипіння і кип'ятили протягом 1½ год. Під час кип'ятіння полотна кілька разів перевертали. Від такої операції волокна в полотні набрякають, а через це наступне після цього просичування діє дужче, ніж це могло б бути, якби полотна попереду не обробили так, як сказано.

Після цього злегка видушене полотно відразу затопляли в посудину з амоніаковим розчином міді, що його виготовляли так: чистий мідьII-карбонат розчиняли до насичення в 1 л 25%-го амоніяку. До розчину додавали 2—3 л води і після доброго перемішування фільтрували. У виготовлений цим способом розчин міді затопляли полотно і лишали в ньому протягом 2 годин. Після цього полотно виймали і не викручуючи — сушили в температурі 60°. Сушити полотно можна і в хатній температурі, але тоді амоніаковий розчин, що проситив полотно, закріплюється на полотні гірше, а через те полотно зношується швидше. Бажано після висушування полотна попросувати його.

Зразки виготовленого полотна лабораторія передала на випробовування до Будяньського заводу, де воно проробило до 2-х місяців, виявило себе добре в роботі і за повідомленням згзоду не було гірше від закордонного.

Надійшло до редакції
17/XI 1932 р.

KONSERVIERUNG VON LEINWAND FÜR FILTERPRESSE

М. О. Charmadarjan und L. I. Ssiwopljass

(Ukrainisches Institut für angewandte physikalische Chemie. Laboratorium für Katalyse und anorganische Kolloide).

Es ist die Methodik der Durchtränkung von Leinwand für Filterpresse zwecks Verlängerung der Dienstdauer durcharbeitet worden. Die konservierte Leinwand ist bei Betriebsbedingungen geprüft worden, wobei gute Resultate erhalten wurden, die den ausländischen nicht nachgeben. Das Wesentliche der Durchtränkung besteht in folgendem: die Leinwand wird in Sodalösung gekocht und nachher mit Ammoniaklösung des Koppersalzes durchtränkt.

КОНСЕРВИРОВАНИЕ ПОЛОТНА ДЛЯ ФИЛЬТРО-ПРЕССОВ

М. О. Хармадар'ян и Л. И. Сивопляс

(Украинский институт прикладной физико-химии. Лаборатория катализа и неорганических коллоидов)

Реферат

Разработана методика пропитки полотна для фильтропрессов с целью увеличения срока службы. Консервированное полотно, проверенное в заводских условиях, дало хорошие результаты, не уступающие заграничному. Сущность пропитки заключается в следующем: полотно кипятится в растворе соды, а затем пропитывается аммиачным раствором медной соли.

О РАССЕЯНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

М. А. Рабинович и С. Я. Пасечник

(Электрическая лаборатория Украинского института прикладной химии и харьковского химико-технологического института)

При прохождении через электролит, электрический ток направляется преимущественно по кратчайшему пути. Поэтому гальвано-техническая практика часто наблюдает, как при нанесении гальванических покрытий на фигурные объекты металлические осадки, покрывая поверхности, ближе расположенные к аноду, мало распространяются на глубже расположенные поверхности, которые иногда даже остаются непокрытыми. Аналогичный эффект наблюдается также во многих случаях при покрытии гладких металлических поверхностей. Дело в том, что микроструктура такой поверхности представляет собою совокупность кристаллических выступов, образующих поры разных размеров. В этих случаях гальванический осадок, повидимому, закрепляется только на выступах и поэтому легко отслаивается. Это явление особенно отчетливо наблюдается на металлах легко пассивирующихся. В этих случаях гальванический покров, наконец, образуется в сравнительно больших порах „сетчатой“ пленке и мало или совсем не проникает в малые поры.

В отношении описанного явления различные электролиты ведут себя, при прочих одинаковых условиях гальванической ванны (сопротивление, плотность тока, температура и т. д.), различно.

Осаждение меди из раствора сернокислой меди протекает в „глубинах“ поверхности хуже, чем при осаждении из медноцианистых растворов. В связи с этим говорят о „глубинном действии“ электролита или о его рассеивающей способности, т. е. способности рассеивать силовые линии электрического тока, отводя их далеко от мест ближе расположенных к аноду.

Рассеивающую способность гальванической ванны легко заметить по тому, как металлический покров, нанесенный на поверхность, расположенную параллельно металлическому аноду равной величины, появляется, в большей или меньшей степени, на задней не обращенной к аноду стороне катода.

В мало рассеивающих электролитах появление осадка на противоположной стороне катода не наблюдается вовсе или лишь у его краев; в хорошо же рассеивающих электрический ток

электролитах, гальванический осадок распространяется и на значительной части необращенной к аноду поверхности.

Среди посвященных исследованию этого явления сравнительно небольшого числа работ заслуживают быть особо отмеченными исследования Арндта и Клеменса¹ и недавно появившаяся работа Отто Буссе², выполненная по предложению Пфангаузера.

На рисунке 1 приведена схема расположения электродов в опытах Арндт и Клеменс. Против анода *A* поставлены два катода *K*₁ и *K*₂ включенных параллельно. В середине катода *K*₁ было сделано отверстие, через которое электролит проникал к *K*₂. По привесу *K*₂ и общему весу осадка на *K*₁ и *K*₂ авторы судили о рассеивающей способности ванны.

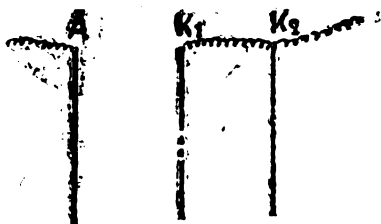


Рис. 1

В результате проведенных опытов они установили:

1. В ванне, содержащей серноокислый никель и хлористый аммоний, рассеивающая способность была тем больше, чем меньше была концентрация ионов Ni^{++} в растворе (электропроводность электролита поддерживалась постоянной при помощи NH_4Cl).

2. В той же ванне при одинаковой концентрации ионов Ni^{++} рассеивающая способность была тем больше, чем больше была электропроводность электролита (чем больше в нем было растворено NH_4Cl).

3. Рассеяние тока в медноцианистой ванне больше чем в сульфатной (раствор Эттеля).

На основании своих опытов авторы считают, что рассеяние тока обусловлено возникновением у катода концентрационной поляризации, которая создает переходное сопротивление: благодаря этому ток ответвляется (рассеивается) и тем в большей степени, чем меньше сопротивление электролита.

Отто Буссе³ заданя целью исследовать распределение силовых линий в условиях глубинного действия.

На рисунке 2 изображена в плане схема его прибора. Расположенный против анода катод *K* составлен из двух пластин,

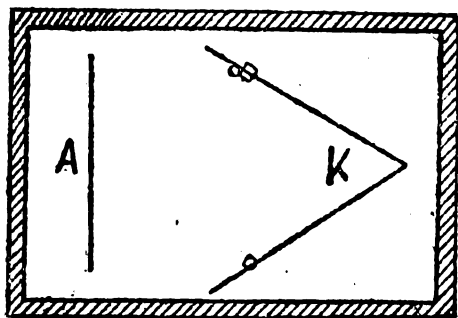


Рис. 2

¹ Kurt Arndt. Technische Elektrochemie. 364, (1929).

² Otto Busse. Zt. f. Elekt. 38, 783, (1932); Там же подробный перечень литературы.

³ l. c.

соединенных под углом в 60° . При помощи вспомогательных электродов автор измерял скачек потенциала катода, раствор в разных местах поверхности катода, и, закрепляя положение одного из вспомогательных электродов у катода, он при помощи второго электрода отыскивает на заданных горизонтальных сечениях электролита места одинакового потенциала, получая, таким образом, ряд эквипотенциальных линий.

Буссе установил, что потенциал на поверхности катода тем меньше, чем больше мы приближаемся к вершине угла. Ход эквипотенциальных линий для разных мест электролита изображен на рисунке 3. По оси абсцисс нанесено положение

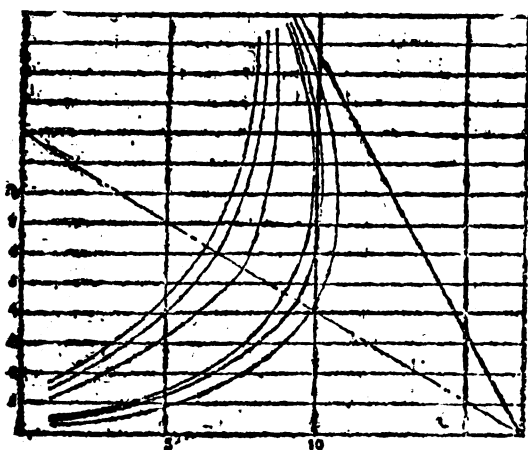


Рис. 3

промеренных мест электролита вдоль одного из катодов, а по оси ординат их расстояние от этого катода. Для наглядности вчерчен и второй катод (под углом в 60° к первому катоду — оси абсцисс). К параллельному ходу пучка силовых линий соответствовали бы прямые параллельные аноду (анод расположен перпендикулярно биссектрисе угла, образуемого катодами). Изгиб эквипотенциальных

линий, следовательно, соответствует оттягиванию силовых линий к поверхности катодов, при чем они оттягиваются тем больше, чем глубже проникают в ограниченное катодами пространство.

Интересно, что с повышением температуры эквипотенциальные линии выпрямляются. Глубинное действие электролита имеет выдающееся значение в гальванической технике и чтобы им управлять важно не только знать эмпирически обнаруживаемые закономерности, а понимать природу явления. Между тем вопрос о природе явления, если не считать попутно высказанного Ферстером¹ предположения, нигде достаточно ясно не оттенен.

Одна концентрационная поляризация не исчерпывает явления и несомненно, наблюдаемые значительные размеры рассеяния тока обусловлены возникновением у электродов более внушительного переходного сопротивления, благодаря явлениям, связанным с кинетикой электродного процесса. Мы имеем ввиду так называемую химическую поляризацию или, как это явление в последнее время более удачно называют, металлическое перенапряжение.

¹ Foerster. Elektrochemie wasseriger Lösungen, 487.

Поэтому мы считаем целесообразным сообщить несколько приведенных нами измерений. Для производства опытов бралась стеклянная ванна размером в $15 \times 12 \times 4,5$ см (см. рис. 4).

Ванна была разделена эбонитовой перегородкой на два отделения. Катод K_1 был прикреплен к эбонитовой пластинке так, что он одной стороной был открыт и обращен к аноду; задняя сторона катода K_1 была заслонена эбонитом. В середине катода K_1 и эбонитовой перегородки сделано отверстие диаметром в 0,5 см, благодаря которому электролит в одном отделении ванны сообщался с электролитом в другом.

Катод K_2 помещали во втором отделении на некотором расстоянии от K_1 . Анод находился в первом отделении. Катоде K_1

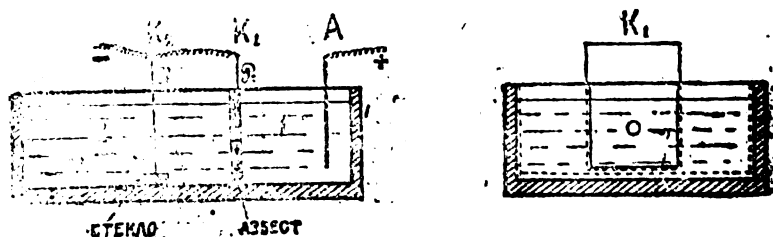


Рис. 4

и K_2 включались параллельно. Плотность тока на катоде K_1 равнялась $0,2 \text{ A/dm}^2$. Катоде были сделаны из платиновой жести размером $3 \times 4 = 12 \text{ см}^2$. Анод был такого же размера и изготовлялся из никеля или меди, соответственно тому металлу, который осаждался на катоде.

В процессе электролиза промерялся катодный потенциал катодов K_1 и K_2 при помощи каломельного электрода. Измерение потенциалов велось при комнатной температуре по компенсационному методу.

В ниже приведенной таблице даем несколько результатов проведенных измерений.

Таблица 1

Концентрация Ni в г/л.	Сопрот. электролита в Ом/см ²	Отношен. веса осадка на электроде к весу всего осадка в %/о		Потенциал в вольтах	
		На K_1	На K_2	На K_1	На K_2
10,5	17,7	83,1	16,9	-0,646	-0,563
2,6	17,2	56,4	43,6	-0,687	-0,639
5,2	13,0	62,2	32,8	-0,677	-0,630
2,6	12,7	54,2	45,8	-0,712	-0,668
10,0	12,5	80,3	19,7	-0,628	-0,583
10,0	9,8	75,0	25,0	-0,646	-0,624
10,5	14,7	80,8	19,2	-0,621	-0,566
10,5	9,9	76,0	24,0	-0,625	-0,572

Если бы металл выделялся без перенапряжения, потенциал катода был бы равен равновесному потенциалу никелевого электрода (нормальный электродный потенциал никелевого электрода при 18° С принимают равным — 0,25 вольт).

Уместно отметить, что электродный потенциал никелевого электрода в весьма значительной степени зависит от условий измерений, особенно присутствия в нем водорода и поверхности металла¹ (например, для шероховатой поверхности его потенциал равен — 0,63 в., чем поверхность была глаже, тем потенциал устанавливается положительней и для очень гладких поверхностей доводился до — 0,25 в.) и поэтому было бы рискованно при сопоставлении приведенных данных делать выводы об абсолютной величине перенапряжения. Однако, параллельное изменение разрядных потенциалов ионов никеля и величины рассеяния достаточно ясно выявляют здесь роль перенапряжения.

Действительно, сравнивая приведенные данные мы видим, что чем больше рассеяние тока тем, отрицательнее потенциал катода, т. е. тем с большим перенапряжением протекает выделение никеля.

Интересно отметить, что как и следовало ожидать, с увеличением коэффициента рассеяния тока, потенциал первого и второго катода сближается.

Таким образом основной причиной рассеяния тока является величина потенциала перенапряжения, с которым протекает разряд металлических ионов на катоде. Актуальной является задача, ставящая целью отыскание количественной зависимости между степенью рассеяния, металлическим перенапряжением и электропроводностью электролита.

Надійшло до редакції
17/XII 1932 р.

ОБ'ЯВА
ВІДКРИТО ПРИЙОМ
ПЕРЕДПЛАТИ НА
УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ
ЖУРНАЛ

на 1933 р.

ЦІНА 8 КАРБ.

На складі є комплекти за минулі роки
ЗАМОВЛЕННЯ НАДСИЛАТИ:
ХАРКІВ 22, Державне Планово-
Економічне Видавництво
„ГОСПОДАРСТВО УКРАЇНИ“

INHALTSVERZEICHNIS

Band VIII, Heft 1

Wissenschaftlicher Teil.

	Seite
O. Charmadarjan und W. K. Markow.—Einfluss der Reaktion der Mitte im Moment der Koagulation auf die Struktur des Silikagels	1
K. Markow.—Absorptionsfähigkeit von Hgmetnoam mit Metallsalzen gefällten Silikagelen	16
O. Charmadarjan und E. L. Kopeliowitsch.—Zur Frage über die Adsorbition des Dampfes (Benzol) aus der Luft durch alkalische, neutrale und saure Silikagele	21
K. Markow.—Über den Einfluss der Dosierung von Ausgangsstoffen auf die Aktivität des Aluminiumhydroxyds	34
O. Charmadarjan und G. D. Dachnjuk.—Platinkatalysator auf Silikagel	36
O. Charmadarjan und B. I. Perwuschin.—Über einige Erscheinungen bei der Bewegung einer von den Elektroden im Elektrolyt und elektrokinetisches Potential	44

Wissenschaftlich-technischer Teil.

O. Charmadarjan und K. I. Brodowitsch. Vanadiumkatalysatoren in der Schwefelsäurefabrikation	49
O. Charmadarjan und K. I. Brodowitsch.—Mangan als Katalysator in der Schwefelsäurefabrikation	58
W. Prichodko.—Zur Frage über gleichzeitige Darstellung von Schwefel und Salzsäure	66
O. Charmadarjan und G. W. Prichodko.—Katalytische Darstellung des Chlors aus Salsäure	68
O. Charmadarjan, E. L. Kopeliowitsch und E. A. Bürjak.—Trockene Schwefelgeneration aus Schwefelwasserstoff	72
W. Petrow.—Fabriksversuche der Stärkeverwendung Beschnnng des Füllung Schlammes bei der Kalkmethode	89
O. Charmadarjan und G. W. Martschenko.—Darstellung des Natriumferits nach dem Lewigverfahren. I	95
I. Ssiwopljass.—Bleilose Glasur in der Ton-Hausindustrie	104
O. Charmadarjan und K. I. Brodowitsch.—Gewinnung von Bariumchlorid mittels Chlor auf Bariumsulfid	110
O. Charmadarjan und K. I. Brodowitsch.—Gewinnung von Bariumchlorid mittels Chlor auf Bariumsulfat (Schwerspat)	115
O. Charmadarjan und K. I. Brodowitsch.—Gewinnung von Bariumchlorid mittels der Einwirkung von gasartigem Wasserstoffchlorid auf Bariumsulfat (Schwerspat)	119
O. Charmadarjan und L. I. Ssiwopljass.—Leinwandkonservierung für Filterpresse	125
A. Rabinowitsch und S. J. Passitschnik.—Über die Dispersion des elektrischen Stromes in Elektrolyten	127

Редактор сектору Б. Каган
Техредактор В. Ганопольський
Видання Державного В-ва „Господарство України“ № 7,
Передано до виробництва 15/II, підписано друкувати
9/VII, папір ст. А¹ 62x88 см. 36 кгр., папер. аркуш. 4¹/₂.
В одному паперовому аркуші 104448 знаків.

Ціна 2 крб.



УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

Н. А. Валяшко, К. А. Красуський,
Є. І. Орлов, П. І. Петренко-Кригаченко,
Л. В. Писаржевський, В. А. Плот-
кив, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів
Відповід. редактор Н. А. Валяшко

Том VIII ≡ Книга 2



ВИДАННЯ КОМІТЕТУ
ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО
ГОСПОДАРСТВА ПРИ
ДЕРЖПЛАНИ УСРР

ХАРКІВ

1934

З М І С Т

т. VIII, книга 2.

Наукова частина.

	Стор.
Л. М. Кульберг.—Крапельна реакція на кобальт	133
І. І. Чаленко.—Рентгенографія рідни. П. Дифракція рентгенового проміння в сумішах аліа-гірчичної олії та метил-аніліну	140
А. С. Комаровський, А. Ф. Тюльпіна та Г. Б. Фішер.—Визначення вмісту йоду в водоростях Чорного моря	151
С. С. Уразовський та М. М. Щербак.—Про сорбційну здатність глини у зв'язку з їхньою структурою	155
Л. М. Кульберг та Ю. А. Семенцов.—Новий метод ідентифікації срібно-ціаніду та срібно-тіоціанату	163
А. Діброва.—Молекулярна будова та властивості гомеополлярних сполуч.	171
М. П. Бабкін.—Про застосування реакції Крума-Фольгарда, як дробної реакції на йон мангану	179
Т. І. Ефремишко.—Перетворення хемічних елементів	182
Л. М. Кульберг.—Новий метод дробного відкриття цинку	190
А. Семенцов.—Новий випадок молекулярної асиметрин	193
Е. С. Хотинський, Б. З. Амитин і И. З. Хаскес.—О скорости и пределе реакции образования бензанилида при взаимодействии бензойной кислоты и анилина	196

Науково-технічна частина.

В. Г. Гулінов і А. Ф. Порт.—Про добування метанітроаніліну	203
В. Ф. Опоцький і Г. Б. Фішер.—Добування йоду з Чорноморської філофори	212
И. М. Носалевич.—К вопросу об омыляемости водных растворов щелочных цианидов при выпаривании	226
В. Ф. Опоцький, Г. Б. Фішер і А. Ф. Тюльпіна.—Сухий перегін чорноморської філофори	237
Д. В. Безуглий і Ф. А. Ігнатенко.—Окисляемость аммиачной селитры и ее устранение	242
П. П. Будников.—Кислотоупорные керамические изделия и высококачественная огнеупорная продукция из глины Дружковского месторождения	260
А. Ф. Бессонов.—Упрощенные формулы при испытаниях топлива	267
М. А. Егоров.—Опыты с приготовлением искусственного навоза	270

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VIII

1933 рік

Кн. 2

КРАПЕЛЬНА РЕАКЦІЯ НА КОБАЛЬТ

Л. М. Кульберг

(із Кієвського Фізико-хіміко-математичного Інституту)

Останнього часу метод парізнних реакцій, що його запровадив у практику аналітичної хемії проф. Н. А. Тананаєв, починає набирати дедалі переважнішого значення споміж численних способів якісного аналізу. Це легко пояснити тим, що цей метод дуже швидкий і зручний, надто в крапельній формі.

Як відомо, в принциті парізнних реакцій лежить відкриття даного йона в суміші всіх інших металевих та кислотних йонів; для цього спочатку відділяють усі ті йони, що заважають (звичайно діють якимсь одним реактивом або сумішшю), а потім виявляють досліджуваний йон, таким реактивом, що з іншими елементами відмітних реакцій не дає.

Хоч ми й маємо цілий ряд методів виявлення кобальт-йона, але жодним з них не можна виявити кобальт парізнним способом, не відділивши попередю інших елементів, що є в розчині взагалі, і, зокрема, переважних кількостей ніклю та заліза. Здебільшого таке відділення — це є низка забарних, а зчаста й делікатних операцій.

Одна з найпоширеніших, і може найвідмітніших, реакцій на кобальт є діяння лужних тіоціанатових солей, що виявляється спочатку в збільшенні інтенсивності забарвлення рожевого розчину, де є Co^{++} , а потім у посинінні, коли від додавання алкоголю утворюється $\text{K}_2\text{Co}(\text{CNS})_4$ або $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{CNS})_4$ ¹. Ця реакція нездійсненна в суміші великих кількостей заліза, міді, бісмуту й одновалентного меркурію. Цікава також реакція на кобальт є діяння уротропін-сульфату на кобальтові солі при наявності тіоціанатів; у цій реакції виділюються сині кристали². Реакції заважають солі цинку, міді, тривалентного заліза тощо. В суміші AmCuS піридин виділює з кобальтових солей блакитно-синій осад комплексу $\text{CoPy}(\text{CuS})_2$ ³, а це також, коли немає солей Cu , Cd , Ni , Mn та Zn , править за реакцію на кобальт. Гарна

¹ Treadwell. *Z. a. Ch.*, 26, 108 (1901).

² A. Martini. *Microchem.*, VI, 1—6, 28 (1928).

³ *Zt. f. anal. Chem.*, 71, 97 (1924).

реакція на кобальт — це утворення комплексу Co , хінолін-нітрату та амоній-тіоціанату¹. Проте, реакція нездійсненна в суміші Fe^{++} , Zn^{++} і Cd^{++} . Дуже чутлива реакція на кобальт, уgruntована на утворенні комплексу аніліну, амоній-тіоціанату та кобальту з додатком цинап-хлориду² (реакції заважають великі кількості Ni). Кобальт також утворює специфічний синій осад з антипірином при наявності AmCuS ³.

α нітрузо-фнафтол також править за специфічний реактив на кобальт, виділюючи з солями його пурпуровочервоний осад нафтолнітрозиту тривалентного кобальту⁴. Цю саму реакцію можна впорядити в крапельній формі⁵ — тоді чутливість її більшає. Реакції заважають йони Fe^{+} та Cu .

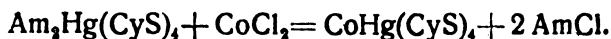
Дифенілтіокарбазон в амоніаковому розчині править за чутливий реактив на кобальт⁶, забарвлюючи його розчини в інтенсивний синьофіалковий колір. Проте, реакція нездійсненна в суміші благородних металів та металів, осаджуваних від амоніаку. На цю реакцію також можна використовувати розчин дифенілтіокарбазону в тетрахлорметані⁷. Тіосульфати в амоніаковому розчині, взаємодіючи з кобальтом, виділюють осад, забарвлені в жовтогарячо-червоний колір⁸. Реакція не чутлива, і більшість металів їй заважають.

Цікаво змінюється відома реакція на кобальт (утворення $\text{K}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$), уgruntована на утворенні осаду $\text{Cs}_2\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ⁹.

Як реактиви на кобальт, запропоновано також анілід тіогліколатової кислоти¹⁰, еріохромсиньочорний $\text{B}(\text{g})$ ¹¹, еріохромчервоний B ¹² та інші.

1905 року Е. І. Орлов оголосив працю, де¹³ описав утворення властивості та склад комплексних меркурій-тіоціанатових солей — кобальтової та нікелевої.

Автор, змішуючи сублимат з амоній-тіоціанатом, добув спочатку розчин амоній-меркурійтіоціанату: $\text{HgCl}_2 + 4 \text{AmCuS} = \text{Am}_2\text{Hg}(\text{CuS})_4$, а потім, діючи добутою сполукою на розчин солі двовалентного кобальту, добув малорозчинний, гарний, синій кристалічний осад кобальт-меркурій-тіоціанату, що відповідає формулі $\text{CoHg}(\text{CuS})_4$.



¹ Karenman. *Microchem.*, 3, 323 (1931).

² Н. А. Тананаев. Капельный анализ (1928).

³ A. ch., 50, 145 (за журн. Хим. пром. 1932).

⁴ Hlinski und Knope. B., 18, 699 (1885).

⁵ Тредвел. Курс качественного анализа (1930).

⁶ Fischer, C. B. L. 24, 2819 (1928).

⁷ Fischer. *Microchem.*, 8, 319—29 (1930).

⁸ Falletola, Zt. f. anal. Chem., 73, 11.245 (1928).

⁹ Partridge. Am. Soc., 52, 1857—58 (1930).

¹⁰ Th. Bersin. Zt. f. anal. Chem., 85, 11/12 483 (1931).

¹¹ Cegriwe. Zt. f. anal. Chem., 82, 4-5, 150 (1930)

¹² Ibidem.

¹³ Орлов. Ж.Р.Ф.Х.О, XXXIII, 1269—72 (1901)

Луги, діючи на добутий комплекс $\text{CoHg}(\text{CyS})_2$, розкладають його, утворюючи зелений осад кобальт-гідроксиду та меркурій(II)-оксиду.

Розведена хлоридна та сульфатова кислота при звичайній температурі на $\text{CoHg}(\text{CyS})_2$, майже не діють, хоч трохи його й розчиняють. У воді та спирті сіль злегка розчиняється. Відмітно, що сіль має тенденцію утворювати пересичені розчини. Ніклеві солі в тих самих обставинах осадують комплексу не утворюючи, навіть коли б розчин і випарювати. Якщо в суміші є разом і ніклева і кобальтова сіль, то виділюється мішана ніклемокобальтова сіль темно-оливкова на колір. Цієї реакції вживали також, — спочатку Бернс¹, а потім Шорель², — відкриваючи мікрохімічним способом кобальт. Нею ще можна відкрити $2 \cdot 10^{-7}$ г кобальту; проте, якщо разом з кобальтом є кількість ніклю, в десять разів більша за кількість кобальту, то реакція не вдається; так само реакції заважає тривалентне залізо та великі кількості міді.

На наш погляд, дану реакцію можна вживати для крапельного дробного відкриття кобальту в суміші більшості катіонів та аніонів. Щоб вивчити найсприятливіші обставини реакції, і розпочато пропоновану працю.

Перші спроби роблено з чистими розчинами кобальтової солі (препарат Мерка Nickelfrei). При цьому методика роботи була така. На щільний фільтрувальний папір клали спочатку краплину досліджуваного розчину, потім краплину реактиву. Реактив готували, розчиняючи до насичення сублімат у концентрованому розчині амоній-тіоціанату або калію, а потім розчиняючи осілий по охолодженні розчину осад у насиченім розчині AmCNS . При наявності кобальтової солі, коли обережно висувувати над спиртовим пальником (а якщо кількості кобальту більші, то від недовгого лежання), з'являється ясныня пляма, — вона буває тим інтенсивніша, що більше кобальту в розчині.

Слід відзначити, що сушити пляму треба надзвичайно повільно й обережно, бо від найменшого перегрівання пляма буріє й починає згуглюватись, а також те, що пляму в великих концентраціях кобальту видно тільки під час нагрівання, а коли папір охололо, вона знову зникає. Ще при наявності $75 \cdot 10^{-6}$ г кобальту в 1 см^3 (тобто $35 \cdot 10^{-6}$ г кобальту в краплині розчину) кобальт виявляється в формі невиразного блакитного кільця або плями, що її стає видніше в перепущеному світлі.

Якщо цю саму реакцію робити на неполив'яній порцеляні, то можна ще виявити в формі тонкого світлоблакитного кільця $375 \cdot 10^{-7}$ г кобальту в 1 см^3 ($185 \cdot 10^{-8}$ г в краплині). Отже чутливість реакції, як рівняти з її мікрохімічною границею, не тільки не зменшилась, а навіть, хоч і трохи, все ж збільшилась.

¹ H. Behrens, Anleitung zur Mikrochemischen Analyse (1899).

² N. Scool, Beiträge zur Mikrochemischen Analyse (1909).

Порівнюючи II з чутливістю найточніших реакцій на кобальт, не можна не відзначити, що вона не поступається перед найчутливішими реакціями. Це видно з нижченаведеної таблиці:

Р е а к т и в	Границя чутливості в г	Перевищення чутливості
Еріохромчервоний	100.10 ⁻⁸	-1,80
Мікрохем (NH ₄) ₂ Hg(CNS) ₄	200.10 ⁻⁸	+1,06
α-Нітрозоз-β нафтол	496.10 ⁻⁸	+2,60
Еріохромсизьочорний	100.10 ⁻⁷	+5,10
Дифенілатіокарбазон	400.10 ⁻⁷	+21,70
3 СаNO ₂ та KNO ₂	110.10 ⁻⁶	+51,30
Крапельна з Am ₂ Hg(CNS) ₄	185.10 ⁻⁸	

З таблиці бачимо, що одна тільки реакція з еріохромчервоним перебільшує чутливість запропонованої реакції.

Виявити кобальт в суміші тривалентного заліза тут досить важко, бо солі тривалентного заліза, взаємодіючи з надвишком тіоціанату, утворюють забарвлений у кривавочервоний колір залізоIII-тіоціанат:



що маскує властивий для кобальту синій колір. Тананаєв¹ радить у крапельнім аналізі, щоб уникнути шкідливого діяння Fe⁺⁺⁺ в суміші з Со⁺⁺, відкриваючи кобальт тіоціанатами, діяти на пляму амоніаковою парою. В данім разі такого методу можна вживати тільки з великими кількостями кобальту і разом з тим незначними кількостями заліза, бо вільний амоніак руйнує меркурійно-тіоціанатовий комплекс кобальту.

Уживати тартратової кислоти, щоб знищити забарвлення розчину, спричинене від Fe⁺⁺⁺, також незручно, бо від тартрат-йона чимало зменшується чутливість реакції. Коли залізо-тіоціанат взаємодіє з натрій-пірофосфатом Na₄P₂O₇³, розчин знебарвлюється, а за наявності великої кількості заліза випадає світложовтий осад залізо-пірофосфату.

Що пірофосфат не діє на кобальтовий комплекс, то, щоб уникнути шкідливого діяння солей заліза, це є найпридатіший метод. Відкриваючи кобальт у суміші з Fe⁺⁺⁺, роблять так: на густий фільтрувальний папір кладуть краплину розчину пірофосфату і по краплині досліджуваного розчину та реактиву, нарешті, якщо є потреба, знову краплину пірофосфату.

¹ Н. А. Тананаєв, Капельний аналіз (1928)

² Zbl., (1917) (обч. якісн. анал. Тредвела за ред. Комаровського).

По осушенні лишається пляма з синьою або блакитною (як до кількості кобальту) крайкою. Якщо треба відкрити незначні кількості кобальту в препаратах заліза, то реакцію трохи змінюють.

У пробівку наливають 1 см³ досліджуваного розчину, потім додають $\frac{1}{2}$ см³ реактиву й стільки краплин насиченого розчину пірофосфату, щоб розчин знебарвився; не фільтруючи розчину, краплину його на фільтрувальному папері обробляють знову краплиною реактиву і підсушивши спостерігають колір плями. Так можна порівняно легко виявити 0,1% кобальту в солі заліза, тобто відкрити кобальт, якщо відношення концентрацій заліза та кобальту дорівнюватиме 1000:1, у формі блакитної крайки на жовтім тлі.

Концентровані ніклеві солі, взаємодіючи з $\text{Am}_2\text{Hg}(\text{CyS})_6$, як підсушити, дають жовті або брудно-жовтозелені плями; в суміші з кобальтом колір плями стає блакитний, а якщо останнього невелика кількість, то навколо плями з'являється виразне блакитно-синє кільце. Так порівняно легко вдається ще відкрити на 1000 частин ніклевої солі 1 частину кобальту. Проте не можна не порадити в тому випадку, коли кількість ніклю уже в сто разів більша проти кількості кобальту в досліджуваному розчині, вживати свідка, тобто порівнювати з плямою, добутою в аналогічних обставинах з чистої ніклевої солі.

Солі бісмуту, реагуючи з реактивом, утворюють жовті плями, що їх спричинює виділюючись бісмут-тіоціанат.

Проте, це не заважає розпізнати кобальт, і якщо в розчині буде на 500 частин бісмуту 1 частина кобальту, то останній виявляється цілком виразно в формі темноблакитного кільця на світложовтому тлі.

Відкрити кобальт у суміші з міддю це є найголовніша трудність даної праці, бо солі двовалентної міді, реагуючи з амоній-меркурій-тіоціанатом та надвишком амоній-тіоціанату, утворює брудно-зелені, а іноді сіро-чорні осадки мідьII-тіоціанату та мідьII-меркурій-тіоціанату, маскуючи своїм кольором відмітне для кобальту забарвлення.

Проте, відкривати кобальт у суміші з міддю все ж можна, але з умовою, що відношення між кількістю міді та кількістю кобальту буде не більша як 50:1. В цьому випадку важить додержати такого порядку в накладанні краплин: на фільтрувальний папір середньої густоти кладуть краплину реактиву, а потім краплину досліджуваного розчину; після обережного висушування, якщо в суміші буде кобальт, спостерігають таку картину. Посередині плями з'являється сіро-зелена плямочка, а навколо неї блакитна зона. Коли кількість міді в досліджуваному розчині буде переважати, то можна осадити її порожкуватим залізом на холоді в формі металеві міді, а з фільтратом проробити спробу на виявлення кобальт-іона. Але цей спосіб не завжди вдається, бо кобальт також випадає із своїх

розчинів від заліза. Успіх діється швидкістю та досвідченістю працівника. Отже, можна порівняно легко виявити одну частину кобальту на 200 частин міді.

Солі одновалентного ртуті, реагуючи з тіоціанатами, виділяють сірий або чорний осад живого срібла за рівнянням:



Але всеж можна виявити ще кобальт у суміші з одновалентним ртутієм у формі блакитної зони чи блакитної окрайки навколо сірої або чорної плями порівняно легко, коли відношення концентрацій ртуті та кобальту дорівнюватиме 500:1.

Хоч солі Fe^{2+} й реагують з реактивом, утворюючи, як підсушити, жовту пляму на фільтрувальному папері, а солі срібла, цинку та кадмію й виділяють білі осади AgCNS та $\text{Zn}(\text{Cd})\text{Hg}(\text{CNS})_2$, але це зовсім не заважає реакції (можна відкрити кобальт з таким відношенням концентрацій: $\text{Co}^{2+} : \text{Fe}^{2+} = 1 : 500$; $\text{Co}^{2+} : \text{Zn}^{2+} = 1 : 2000$; $\text{Co}^{2+} : \text{Cd}^{2+} = 1 : 1000$; $\text{Co}^{2+} : \text{Ag}^{+} = 1 : 1000$).

При наявності цинку, двовалентного заліза та кобальту, утворюються іноді зелені плями, у сумнівних випадках радиться оксидувати двовалентне залізо 1—2 краплинами нітратової кислоти. Надвишок HNO_3 нейтралізують до злегка-кислої реакції розведеним розчином амоніаку. Потім роблять, як уже відзначено (див. спосіб визначення кобальту в суміші з Fe^{2+}).

Треба відзначити, що при наявності великих кількостей солей лужних металів реакція не завжди йде вдало. Це пояснюється здатністю кобальт-ртуті-тіоціанату розчинятися в надвишку насиченого розчину солі лужного металу. Шкідливого діяння останньої можна уникнути, додаючи до досліджуваного розчину трохи ацетатової кислоти.

А йони амонію, магнезій, кальцію, барію, стронцію, алюмінію, мангану, хрому, кадмію, тривалентного та п'ятивалентного арсену, тривалентного та п'ятивалентного стибію, а також двовалентної та чотиривалентної цини — реакції не заважають.

Треба відзначити, що коли в досліджуваному розчині є вільні луги, амоніак або кислоти, їх треба нейтралізувати.

При наявності калій-ціаніду реакція не вдається, бо комплекс від нього руйнується.

Наприкінці хочу сказати кілька слів про властивості плям у складніших комбінаціях, а саме - найцікавіші були такі сполуки.

- 1) кобальт + нікель + залізоIII + мідь + хром;
- 2) кобальт + нікель + цинк + мідь + хром + залізоII + ртуті + натрій + цина IV + арсенIII + бісмут.

1. Послідовно накладали на густий фільтрувальний папір краплину реактиву, досліджуваного розчину, пірофосфату. По осушенні — в центрі зелено-сіра пляма з блідою зелено-жовтою периферією. Та сама комбінація без кобальту дає зелену пляму з блідою зелено-жовтою периферією. Плями різняться так виразно, що немає ніякої небезпеки їх переплутати.

2. Накладали на фільтрувальний папір по краплині реактиву й розчину; по осушенні пляма в центрі—жовта з сірою крайкою і з широким блакитним обідком, без кобальту—сіра пляма на жовтій тлі.

Із сказаного виходить, що методика відкриття Co^{++} така. На фільтрувальний папір середньої густоти кладуть краплину закисленого ацетатом кислотою досліджуваного на кобальт розчину; на неї кладуть краплину реактиву $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{CNS})_4$ з таким розрахунком, щоб вона цілком покрила першу краплину, і нарешті, в центр добутої плями кладуть краплину насиченого розчину натрій-пірофосфату¹ $(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7)$. Добуту пляму обережно висушують над полум'ям спиртового пальника, поклавши папір з плямою на покришку великого порцелянового тигля, або ж краще над електричним нагрівником.

Якщо є Co^{++} , то з'являється синій або блакитний обідок навколо плями, або ж уся пляма стає блакитна.

Висновки.

1. Вжито реакцію утворення $\text{CoHg}(\text{CyS})_4$ для дробного крапельного відкриття кобальту.

2. Вжита реакція дозволяє відкривати кобальт при наявності всіх катіонів звичайного якісного аналізу.

3. Вжитою реакцією можна відкривати кобальт при наявності переважних кількостей заліза та нікелю.

4. Вжита реакція є одна з найчутливіших реакцій на кобальт.

Закінчуючи цю працю, вважаю за свій приємний обов'язок висловити глибоку вдячність проф. Н. А. Тананаєву за його інтерес до даної праці та проф. А. П. Семенову за дозвіл опрацювати її в його лабораторії.

Надійшло до редакції
9/XII 1932 р.

DIE KOBALT-TROPFREAKTION.

L. M. KUHLBERG.

1. Es wird die Reaktion zur Bildung von $\text{CoHg}(\text{CyS})_4$ angewandt, um mit Hilfe Tropfreaktion den Kobaltgehalt festzustellen.

2. Die angewendete Reaktion gestattet das Feststellen des Kobaltes in Gegenwart aller gewöhnlichen Kationen der Analyse.

3. Die angewendete Reaktion gestattet das Feststellen des Kobaltes in Gegenwart von überragenden Mengen von Eisen und Nickel.

4. Die angewendete Reaktion ist eine der empfindlichsten für Kobalt.

¹) Виготовляючи розчин пірофосфату, не треба довго кип'ятити розчин, бо від цього пірофосфат може перетворитися на ортофосфат.

РЕНТГЕНОГРАФІЯ РІДИН II¹

ДИФРАКЦІЯ РЕНТГЕНОВОГО ПРОМІННЯ В СУМІШАХ АЛІЛ-ГІРЧИЧНОЇ ОЛІЇ ТА МЕТИЛ-АНІЛІНУ.

І. І. Чаленко.

(Інститут Хемії в Харкові)

І. Літературний огляд.

Рентгенографії рідин присвячено багато робіт і теоретичного і експериментального характеру. Докладний опис цього матеріалу можна відшукати по оглядових статтях.¹⁻⁷

Резюмуючи наявний матеріал щодо рентгенографії поодиноких рідин, можна сказати, що всі сучасні теорії визнають тонку структуру розміщення молекул у рідинах, при чому ця структура є статистична і кожного моменту змінюється. Дослідники^{5, 7, 8-11} останніх років в більшій або меншій мірі визнають Стюартову теорію „subotaxis“, основану на великому фактичному матеріалі щодо дифракції рентгенових променів рідинами.

Отже, молекули в рідині є в стані порушеної орієнтації, відмінно від сталого розміщення молекул у твердому стані. Кожного моменту в рідині є багато правильно-упорядкованих груп, що можуть дати певну когеренцію в дифракції променів. Періодичності у кожній групі ненастанно змінюються, і для їхнього розподілу мають силу закони імовірності. Кожного моменту в рідині є тимчасові угруповання молекул, розміщених паралельно одна до одної. Ефективні дифракційні центри лежать у паралельних площях і зумовлюють відбиття рентгенових променів. Ці площі можуть бути і не перпендикулярні до на-

¹ Мухин и Чаленко, Укр. Хем. Журн., VI, 9 (1931).

² Drucker, Phys. Z., 29, 273 (1928).

³ Stewart, Phys. Rev., 32, 558 (1928).

⁴ Stewart, Rev. Moderne Phys., 2, 116 (1930).

⁵ Trillat, Les Applications des Rayons X, Paris (1929).

⁶ Корсунский, Усп. Физ. Наук, X, 719 (1930).

⁷ Good, Helv. Phys. Acta, III, 205 (1930).

⁸ Krishnamurti, Indian Journal of Phys., III, 509 (1929).

⁹ Hertlein, Z. f. Phys., 54, 341 (1929).

¹⁰ A. Meyer, Phys. Rev., 38, 1083 (1931).

¹¹ Prins, Z. f. Phys., 41, 184 (1927); 56, 613 (1929); Naturwiss., 19, 435 (1931).

пряму довжини або габрибини молекул, отже найімовірніша відстань між площами може і не дорівнювати основним параметрам молекули або їхнім многократям. Хоч ці групи і складаються з багатьох молекул, але вони не є такі великі, щоб постала оптична анізотропія. Певна кількість молекул завжди є поза межами цих груп, отже є динамічна рівновага між молекулами, що скупчені в упорядковані групи і поза ними.

Є чимало робіт, присвячених рентгенографії розчинів та сумішей. Перші роботи в цій галузі зробив Деб'єрн;¹ після нього маємо роботи Вайкова^{2,3}, який дійшов висновку, що в його системах ($C_6H_6 + CCl_4$, $CH_2J_2 + CCl_4$, $C_2H_5(OH)_2 + H_2O$) дифракційна картина суміші являє суперпозицію максимумів компонентів. Водні розчини спиртів вивчав Гертлейн⁴. Чимало сумішей досліджували Крішнамурті⁵, А. Мейер⁶, Вайдіанатан⁷, Бенерджі⁸, Танака і Тсуї⁹. Розчини електролітів досліджували головню Крішнамурті, Прінс¹⁰, Гуд¹¹.

З наведеного експериментального матеріалу доходимо висновку, що рідкі суміші можна розподілити на два класи: 1) „Справжні розчини“ і 2) „Емульсії“.

Для першого класу характерно, що максимум дифракції суміші лежить під іншими кутами, ніж у компонентів. Цей максимум пересувається залежно від концентрації компонентів. Максимум суміші ширший за максимум компонентів. Якщо один із конститuentів дає два максимуми, то другий максимум залишається і для суміші при великих його концентраціях. Якщо за формулою Брега обчислити найімовірнішу відстань між площами, що проходять через ефективні дифракційні центри, і цю відстань d назначити на графіку, яко функцію від концентрації, то матимемо криву $d=f(c)$. Тяг кривої може бути різний: пряма лінія або крива угнута чи вигнута щодо абсциси.

Суміші другого класу дають два максимуми, що з них кожен характерний для поодиноких компонентів. Місце максимуму не залежить від концентрації, а інтенсивність залежить від концентрації компонентів.

З наявності єдиного максимуму для сумішей першого класу ми робимо висновок, що тут маємо переважно однотипні групи.

¹ Debye, C. R., 173, 140 (1921).

² Wyckoff, Am. Journ. Sci., 5, 455 (1923).

³ Wyckoff, The Structure of Crystals, N.—Y., (1924) стр. 383—391.

⁴ Hertlein, Z. f. Phys., 54, 341 (1929).

⁵ Krishnamurti, Ind. Journ. of Phys., II, 501 (1928); III, 209 (1928); III, 307 (1928); III, 331 (1928); III, 507 (1929); V, 489 (1930).

⁶ A. Meyer, Phys. Rev., 38, 1083 (1931).

⁷ Vaidyanathan, Ind. Journ. of Phys., III, 391 (1929); V, 501 (1930).

⁸ Banerjee, Ind. Journ. of Phys., III, 399 (1929).

⁹ Tanaka and Tsuji, Mem. Coll. Sci., Kyoto Imp. Univ., A, XIII, 27 (1930).

¹⁰ Prins, Nature, 123, 84 (1929); Z. f. Phys., 41, 184 (1917); 56, 613 (1929); Naturwiss., 19, 435 (1931).

¹¹ Good, Helv. Phys. Acta, III, 205 (1930).

В міру того, як ці групи втрачають свою однорідність від додавання одного з компонентів, максимум зсувається, бо змінюються основні площі симетрії і найімовірніша періодичність. Максимум суміші дифузніший за максимум для конститuentів; з цього випливає, що найімовірніші відстані між площами змінюються в широких інтервалах через неоднорідність молекулярних груп.

Очевидно, що витворювання справжньої хемічної сполуки мусить вплинути і на виразність та інтенсивність максимуму і на його місце.

В сумішах другого класу, очевидно, маємо молекулярні групи, витворені альтернативно або з одного або з другого гатунку молекул; тут споріднення молекул кожного гатунку до подібних молекул більше за споріднення молекул неоднакових гатунків, і в суміші маємо групи двох типів.

Аналогічні явища маємо й для твердих розчинів. З наведеної книжки Вайкова¹ (стор. 256—263) дізнаємося, що є два типи металічних стопів: 1) коли обидва компоненти мають однакову кристалічну форму (Cu, Au) і 2) коли вони кристалізуються в різних формах (Ni, Fe). В першому випадкові кристалічна форма залишається при різній концентрації компонентів, але розміри структурної одиниці є функція від концентрації. В другому випадкові в певних інтервалах концентрацій маємо або ту або іншу кристалічну форму. Звичайно, між рідкими сумішами і металічними стопами маємо, крім подібності і присутню різницю щодо міри упорядкованості: в стопах маємо правильну кристалічну ґратницю, а в рідині можна говорити лише за найімовірніші відстані між площами.

Розчини електролітів дають іншу дифракційну картину, ніж розчини неелектролітів; різниця ця помітна для дифракції під малими кутами, біля сліду від прямого променя. Значна інтенсивність при малих кутах залежить від хаотичного розподілу молекул²; для газів, приміром, інтенсивність дифракції під малими кутами пропорціональна числу молекул в одиниці об'єму. Водні розчини неелектролітів, приміром цукру, при малих концентраціях дають, крім максимуму, характерного для води, ще й „корону“ навколо прямого променя. При зростанні концентрації корона перетворюється в кільце; інтенсивність же кільця характерного для води, дедалі меншає; іноді при цьому зміняється і його місце.

В водних же розчинах електролітів дифракція при малих кутах незначна за найменших концентрацій. Можна припустити, що через електростатичні сили, розміщення йонів не таке хаотичне, як у нейтральних молекул. Певний ефект тут може давати і гідратація йонів.

¹ Wyckoff, The Structure of Crystals, N.-Y. (1924)

² Raman and Ramanathan, Proc. of Ind. Ass. for Cultiv. Sci., VIII, 127 (1923).

2. Техніка експерименту.

За джерело рентгенових променів була лампа Гаддінга з мідним антикатодом. Вольтаж становив 45 KV, сила струму 20 mA, експозиція 10 годин. Оскільки антикатод був мідний, ефект білої радіації не міг бути великий; а що інтенсивність $Cu K_{\alpha}$ значно більша за інтенсивність $Cu K_{\beta}$, то фільтра не застосовувано, і в розрахунках вважали радіацію за монохроматичну з довжиною хвилі $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Експеримент проваджено фотографічним методом.

Зразок досліджуваної суміші приміщувано в кювету, поставлену в камеру Кох і Штерцеля безпосередньо перед олив'яною діафрагмою; рентгенограму одержувано на пласкому фільму, приміщеному на відстані 5,5 см від досліджуваного зразка.

Суміш перебувала в кюветі, з вікнами закритими лищаком. Лишак спричинював Лауевські плями на фотографії, але при фотометруванні завжди можна було відшукати чисті місця. Скло ж та інші некристалічні матеріали могли б дати кільця, що накладалися б на дифракційну картину досліджуваного зразка.

Для кювети робилося три мідні диски близько 1 мм товщини. В центрі дисків вирізувано круглі отвори, діаметром близько 1 см, а біля периферії дисків вирізувано круглі отвори з гвинтовою різью. В одному з дисків робилося радіальний канал. На обидві пласкі сторони цього диска накладалося по платівці лищаку, а потім по мідному диску; систему скріплялося трьома гвинтами. Канал герметично закривано. В переднє вікно кювети вкладалося олив'яний круг з малим отвором, і цей круг правив за діафрагму. В орієнтовних експериментах лишак просто приклеювано розчином Na_2SiO_3 до центрального диска.

Експерименти проведено при хатній температурі, що змінювалася в межах від 13° до 15° . Готові рентгенограми фотометровано на фотометрі Кох і Гооса.

Досліджувані рідини перед експериментом висушувано і дистильовано. Збирали фракції: для метиланіліну $192-194^{\circ}$, для алілгірчичної олії $150-152^{\circ}$. Змішування проваджено в пробівці з притертою, скляною затичкою. При цьому був значний тепловий ефект і дуже змінювалась вязкість. Через вязкість суміші доводилося нагрівати перед тим як вливати в кювету.

3. Результати.

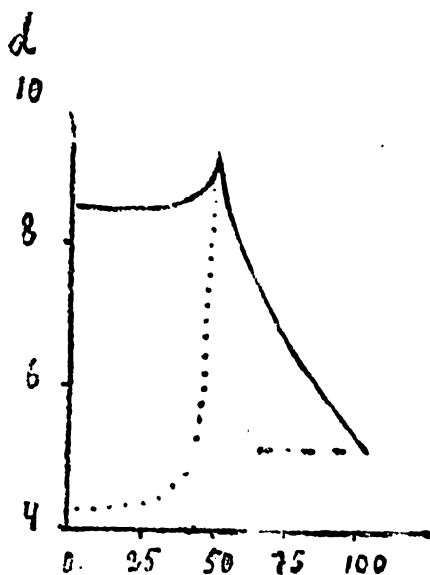
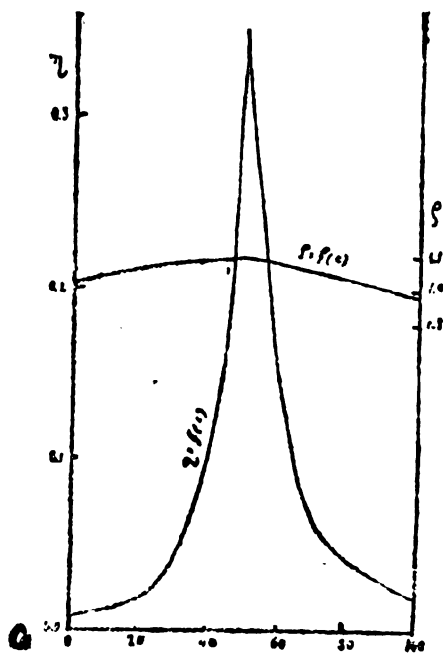
На кривих, одержаних після фотометрування, вимірювано відстань між максимумами інтенсивності на дифракційних кільцях. Знавши цей радіус і відстань від зразка до фотографічного

фільму, обчислювано кут θ , а з нього і $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$

В таблиці подано величини d для сумішей різної концентрації. Тут же зіставлено вартості питомої ваги¹, вязкості, електропровідності та температурного коефіцієнта електропровідності². Тяг кривих, одержаних з цих даних, подано на фігурах 1—4.

Таблиця 7

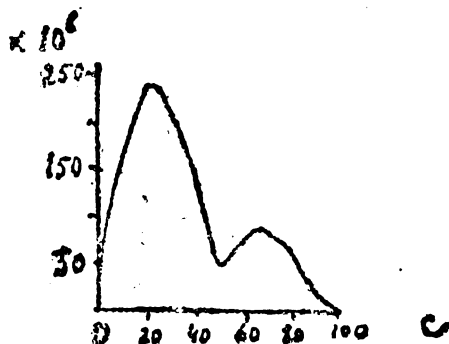
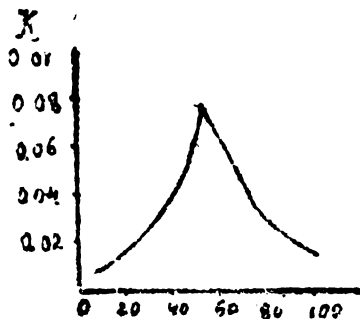
c	λ	θ_1	d_1	θ_2	d_2	ρ_{25}	η_{25}	$\kappa_{25} \cdot 10^6$	$\kappa_{30} \cdot 10^6$	$K = \frac{\kappa_{30} - \kappa_{20}}{25 \kappa_{25}}$
0	1,54 Å	10°18'	8,5	—	—	1,0124	0,00673	2,00	4,00	—
25	"	10°18'	8,5	—	—	1,0587	0,0255	236,1	349,0	0,0191
50	"	9°24'	9,4	—	—	1,0979	0,35137	62,0	171,0	0,0703
60	"	11°18'	7,8	—	—	1,0704	0,16076	64,3	166,6	0,0636
75	"	13°18'	6,7	17°12'	5,1	1,0294	0,05370	—	—	—
80	—	—	—	—	—	—	—	68,5	120,8	0,0309
100%	"	17°12'	5,1	—	—	0,9841	0,0200	0 ³	0	0

Фиг. 1. $d = f(c)$ Фиг. 2. $\eta = f(c)$; $\vartheta = f(c)$

¹ Курнаков и Земсуну, *Zt. f. Phys. Ch.* **83**, 161 (1913).

² Воскресенская, *Изв. Ин-та Физ. Хим. Анализа*, т. IV, вып. 1, стор. 160 (1928). Ленинград.

³ Вальден (*Elektrochemie nichtwässriger Lösungen*) дан для метил-аниліну $\kappa < 1 \cdot 10^{-7}$.

Фиг. 3. $x = f(c)$ Фиг. 4. $K = f(c)$

У цій таблиці x
 c є молярні проценти метил-аніліну в суміші його з аліл-гірчиною олією, себто

$$c = \frac{[C_6H_5NHCH_3]}{[C_6H_5NHCH_3] + [C_6H_5NCS]} \cdot 100;$$

λ є довжина хвилі радіації;

θ — кут ковзу;

d — найімовірніша відстань між площами, що в них лежать ефективні дифракційні центри;

ρ — густина при 24° ;

η — вязкість при 25° ;

x — електропровідність при 25° і 50° ;

K — температурний коефіцієнт електропровідності.

4. Інтерпретація результатів

Систему метил-анілін + аліл-гірчиною олія було взято за об'єкт дослідження тому, що властивості цієї системи добре відомі. До того ж тут, певно, утворюється хемічна сполука; отже цікаво було виявити, чи вдасться її константувати рентгенографічно.

Метил-анілін. Метил-анілін ($C_6H_5NHCH_3$) дає одно кільце з доволі чітким максимумом. Певна дифузійність кільця залежить від асиметрії молекул: 41 електрон в ядрі і 17 на периферії утворюють систему, що її „оптичний центр“ не лежить в центрі бензольного ядра. Отже відстань між площами, поведеними через ефективні центри дифракції в досить широкому інтервалі відхиляється від найімовірнішої відстані. Інтенсивність дифракції під малими кутами мала.

Максимум дифракції лежить при $17^\circ 12'$, це ж відповідає $d = 5,1 \text{ \AA}$. Значить, найімовірніша відстань між площами є $5,1 \text{ \AA}$. Ішіно, Танака і Тсуї¹ дають $d = 4,9$.

¹ Ishino, Tanaka and Tsuji, Mem. Coll. Sci. Kyoto. Imp. Univ., A, XIII, 1 (1930).

Для інтерпретації цієї величини мусимо виходити з бензольного ядра. Для бензолу різні дослідники дають дані в межах 4,7—4,9. За найвірогіднішими даними Стюарта¹ для C_6H_6 , $d = 4,7 \text{ \AA}$, $C_6H_5NH_2$, $d = 4,75 \text{ \AA}$. Ці величини Стюарт інтерпретує, як грубість бензольного ядра. З Стюартових же даних бачимо, що введення групи CN , спричинює зростання $\Delta d = 0,3 \text{ \AA}$. Отже для метил-аніліну обчислення дає $d = 5,05$, а експеримент $5,1 \text{ \AA}$.

Треба відзначити, що інтерпретація цієї величини може бути й інакша. Відомо, що молекула твердого бензолу має грубину з \AA^2 Мек³ дає для бензольної молекули такі розміри: грубина з \AA велика діагональ шестикутника $7,14 \text{ \AA}$ відстань між паралельними сторонами $6,18 \text{ \AA}$ Согані⁴ дістає подібні дані для рідкого бензолу, обчислюючи d не з максимуму інтенсивності, а з країв кільця; при такому розрахунку він одержує вартості: $d_1 = 3,2 \text{ \AA}$, $d_2 = 6,2 \text{ \AA}$. Отже за Согані величина $4,9 \text{ \AA}$, одержана з положення максимуму інтенсивності, є середня величина, що лежить між значеннями, які характеризують бензольне ядро в площі кільця і в перпендикулярному до неї напрямку.

Максимум близько $d = 4,7$ для бензолу і його похідних (з певними відхиленнями) є такий виразний і такий сталий для низки похідних, що можна разом із Стюартом вважати його за грубину бензольного ядра. Отже для метил-аніліну $d = 5,1 \text{ \AA}$,—себто найімовірнішу відстань між площами, що проходять через центри дифракції,—можемо вважати за ефективну грубість молекули.

Аліл-гірчична олія. Як і метил-анілін, аліл-гірчична олія (C_8H_8NCS) не дає помітного розсіяння під малими кутами. Дифракційне кільце менше дифузне, ніж у метил-аніліну, але інтерпретація величини $d = 8,5 \text{ \AA}$, одержаної з максимуму інтенсивності, не таке просте, як у попередньому випадку.

На перший погляд може здатися, що це є величина, що характеризує довжину молекули аліл-гірчичної олії. Справді, подібні молекули мають довжину такого самого порядку і приблизно таку саму величину d : аліловий спирт (C_3H_7OH) має $d = 4,53$, $d_2 = 9,17$ ⁵; пропіловий спирт (C_3H_7OH) має $d_1 = 4,4$, $d_2 = 9,5$ ⁶ або $4,7$ ¹ $9,4$ ⁵; масляна кислота (C_4H_7COOH) має $d_1 = 4,3$, $d_2 = 9,06$ ¹. Найбільша подібність мала б бути з аліловим спиртом, що має

¹ Stewart, Phys. Rev., 33, 889 (1929).

ragg, x-Rays and Crystal Structure.

³ Mack, J. Am. Chem. Soc., 47, 2468 (1925).

⁴ Sogani Ind. Journ. of Phys., II, 123 (1927).

⁵ Ishino, Tanaka and Tsuji, Mem. Coll. Sci. Kyoto Imp. Univ., A, XIII, 17 (1930).

⁶ Stewart and Skinner, Phys. Rev., 31, 1 (1928).

подвійний зв'язок, як і гірчична олія; але, можливо, подвійний зв'язок і не спричинює великої зміни щодо відстані між площами. Наближено обчисливши довжину молекули C_3H_5NCS , можемо вважати, що ця довжина приблизно дорівнює довжині аналогічно побудованого спирту; ця ж остання величина, за емпіричною формулою Стюарта¹ дорівнює $4,32 + 3 \cdot 1,33 = 8,31 \text{ \AA}$.

Але ця аналогія лише позірна. Треба пригадати, що наведені величини d обчислено з максимумів, що їхня інтенсивність буває дуже мала. Через малість інтенсивності цього максимуму, перші дослідники, як приміром Согані², для низки аліфатичних сполук відшукували лише зовнішнє кільце і з нього вираховували d , себто величину, пов'язану з глибиною молекули, а не з довжиною. Для аліфатичних сполук внутрішній максимум буває лише при наявності зовнішнього і далеко слабший за нього. Ця неоднаковість інтенсивності обох максимумів цілком зрозуміла. Для молекул, що мають два однакові параметри і третій відмінний, імовірність утворення періоду ідентичності, зв'язаного з першою величиною, є значно більша за імовірність, пов'язану з другою величиною.

Отже, в нашому випадку $d = 8,5$ є періодичність, пов'язана з глибиною молекули C_3H_5NCS , і пов'язувати цей максимум з довжиною молекули було б помилково.

Величина $8,5 \text{ \AA}$ пов'язана з глибиною молекули; але глибина молекул аліфатичних сполук за дуже багатьма даними є величина порядку $4,6 \text{ \AA}$. Отже, величина $8,5$ є близька до глибини двох молекул $9,2 \text{ \AA}$; це значить, що ми маємо асоційовані подвійні молекули C_3H_5NCS .

З робіт Стюарта³ знаємо, що, при вивченні дифракції рентгенових променів спиртами, вдалося виявити два типи асоціації: 1) асоціація в напрямі довжини і 2) в напрямі глибини. При цьому одержувана величина d не дорівнювала довжині двох молекул, а була середня між довжиною однієї молекули і довжиною двох молекул. Це тому, що взагалі не обов'язково, щоб площі, поведені через дифракційні центри, були перпендикулярні до напрямку довжини молекули. Отже, в нашій випадку величина $8,5 \text{ \AA}$ є найімовірніша відстань між площами, поведеними через оптичні центри подвійних молекул. Очевидно, що відповідна величина, розрахована на поодинокі молекули, буде $4,25 \text{ \AA}$. Ця величина вже порядку цифр, одержаних для глибини ряду органічних сполук. На жаль немає змоги порівняти наші дані з даними інших дослідників, бо аліл-гірчичну олію не досліджувано. Але можемо порівняти дані для феніл-гірчичної олії, що її досліджували Ішіно, Танака

¹ Stewart and Morrow, Phys. Rev. 30, 242 (1927).

² Sogani, Ind. Journ. of Phys., II, 97 (1927).

³ Stewart, Phys. Rev., 35, 726 (1930).

і Тсуї¹ і відшукали $d = 4,56$. Ми ж дістали $d = 7,8$. Різниця така велика, що її не можна з'ясувати експериментальними помилками, тим паче, що для низки речовин ми одержували дані, цілком згідні з даними інших дослідників. В даному ж разі така різниця сталася тому, що фактично досліджувано було структуру різних об'єктів — полімеризатів і неполімеризатів. Ця полімеризація сталася, можливо, під впливом рентгенових променів. За наявності асоційованих молекул у сполуках, що мають групу NCS відомо здавна². Відомо також, що рентгенові промені каталітично прискорюють коонденсацію³. Отже не дивно, що при експозиції 6—8 міліампер-годин вищезгадані автори дістали дифракційну картину інакшу ніж ми при експозиції 200 міліампер-годин: у нашому випадку асоціація відбулася значно повніше.

Суміші метил-аніліну і гірчиної олії. При концентрації 50%-ного метил-аніліну і 50%-ної гірчиної олії треба чекати максимальної кількості утвореної сполуки [може бути аліл-метил-феніл-тіокарбаміду $\text{CS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)(\text{NCH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)$]. Якщо при реакції подвійні молекули гірчиної олії розпадаються на подинці з грубиною близько $8,5: 2 = 4,25 \text{ \AA}$ і сполучаються з молекулою метил-аніліну, що має грубину $5,1 \text{ \AA}$, то грубина утвореної сполуки має бути $4,25 + 5,1 = 9,35 \text{ \AA}$, якщо сполучання відбувається не з утворенням довгого комплексу. Експериментальне значення d для цієї концентрації становить $9,4 \text{ \AA}$. Це потверджує наші міркування.

Значення d для сумішей іншого складу інтерпретувати, звичайно, просто. При кожній концентрації куботактичні групи матимуть найімовірнішу періодичність залежно від наявної кількості обох компонентів і сполуки; в кожному по одному випадку величина d має бути середня між $4,25$ і $9,4 \text{ \AA}$.

Як бачимо з таблиці, суміші з великою кількістю гірчиної олії дають d , характерну лише для неї, і максимумів для сполуки та метил-аніліну не виявлено. Для сумішей же з великою кількістю метил-аніліну вдалося констатувати слабкий максимум, характерний для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$.

На фігурі 2 пунктиром відзначено гадану зміну максимуму з концентрацією, коли б удалося еліминувати асоціацію гірчиної олії. Тоді тяг кривої був би подібний до кривих зміни вязкості і температурного коефіцієнта електропровідності.

Підсумовуючи все наведене, можемо сказати, що з рентенограм системи $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NCS}$, можна констатувати утворення сполуки, що її грубина приблизно дорівнює сумі грубин кожного з компонентів.

¹ Ishino, Tanaka and Tsuji, Mem. Coll. Sci, Kyoto Imp. Univ., A, XIII, 1 (1930).

² Schroeder, Zt.f. anorg. Ch., 44, 1 (1903); Turner, Molecular Association, London, (1915); Ramsay, Trans. Chem. Soc., 55, 52 (1889).

³ Clark and Pockett, Journ. Am. Chem. Soc., 52, 465 (1930).

5. Резюме.

Рентгенографічно досліджено систему метил-аніліна та аліл-гірчична олія. Метод фотографічний, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

З положення дифракційного максимуму одержано такі дані:

Молярні % метил-ані- ліну	d	
0	8,5	
25	8,5	
50	9,4	
60	7,8	
75	6,7	5,1
100	5,1	

Величину $d = 8,5 \text{ \AA}$ інтерпретовано, як найімовірнішу відстань між площами, що проходять через оптичні центри подвійних молекул аліл-гірчичної олії. Асоціація сталася, щонайпевніш, через діяння рентгенових променів. Величину $5,1 \text{ \AA}$ ідентифіковано з ефективною глибиною молекули метил-аніліну. Показано, що при рівній концентрації обох компонентів період ідентичності гаданої сполуки (аліл-метил-феніл-тіокарбаміду) дорівнює сумі цих періодів для обох компонентів, якщо при розрахунку взяти на увагу асоціацію гірчичної олії

Небіжчик проф. Г. Є. Мухін запропонував мені дослідити дані об'єкти і навіть під час хвороби жваво інтересувався роботою.

Надійшло до редакції
4/1-1933 р.

DIE RÖNTGENOGRAPHIE DER FLÜSSIGKEITEN. II. —

Die Diffraktion der Röntgenstrahlen in Gemischen von Allylsenöl und Methylanilin.

I. I. TSCHALENKO.

Es wurde ein System von Methylanilin und Allylsenöl röntgenographisch untersucht. Photographische Methode, Wellenlänge $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

Nach der Lage des Diffraktionsmaximums wurden folgende Werte erhalten:

Mol. % des Methylanilins	d
0	8,5
25	8,5
50	9,4
60	7,8
75	6,7
100	5,1

Der Wert $d = 8,5 \text{ \AA}$ wird als die wahrscheinliche Entfernung zwischen den durch die optischen Zentren der doppelten Allylsenfölmoleküle gehenden Flächen angesprochen. Die Assoziation wurde aller Wahrscheinlichkeit nach durch den Einfluss der Röntgenstrahlen hervorgerufen. Der Wert $5,1 \text{ \AA}$ entspricht der effektiven Grösse der Methylanilinmoleküle. Es wird bewiesen, dass bei gleicher Konzentration beider Komponenten die Periode der Identität genannter Verbindung (Allyl-Methyl-Phenyl-Thiocarbamid) der Summe dieser Perioden für beide Komponenten entspricht, wenn man bei der Berechnung die Assoziation des Senföls in Betracht zieht.

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЙОДУ У ВОДОРОСТЯХ ЧОРНОГО МОРЯ

А. С. Комаровський, А. Ф. Тюльпіна і Г. Б. Фішер

(З йодної лабораторії Українського Науково-дослідного хемічно-радіологічного інституту)

Визначення малих кількостей йоду набуло останніми роками надзвичайно великого значення в зв'язку з його великим поширенням у природі, особливо ж у зв'язку з тою увагою, що приділяється цьому елементові в фізіології рослин та тварин.

Йод визначають не лише в тілах тваринного та рослинного походження, але також і в харчових продуктах, у воді, в ґрунті й повітрі. Але визначення йоду в продуктах органічного походження натрапляє на великі труднощі, бо йод у них зв'язаний більшою чи меншою мірою також органічно, а відділення органічного зв'язаного йоду від йоду неорганічних сполук являє досі ще не розв'язану і, на думку Меєрбурга, навіть нерозв'язну проблему¹.

Тоді як неорганічно зв'язаний йод піддається визначенню безпосередньо звичайними для нього реактивами, йод органічних сполук можна визначити лише після спалення, тобто зруйнування органічної молекули. Всяке спалення або спопелення органічної речовини зв'язане із втратою більшої чи меншої кількості йоду, коли не вживати відповідних запобіжних заходів. Але навіть за всяких заходів цілковите спопелення, за Фалленбергом, може дати в руках досвідченого аналітика надійні наслідки лише при умові повторно-паралельних дослідів².

Особливо це стосується до визначення йоду в водоростях, де йод зв'язаний, головне, органічною молекулою білкової речовини. Тому, добираючи методи з численних наявних методів в матеріалі органічного походження, ми вибирали метод В. Ленса³, що відзначається від багатьох інших методів насамперед тим, що органічну речовину руйнується не до цілковитого спопелення її, а лише до звуглення, тобто — нижчою температурою.

Meerburg. Zt. f. anal. Chem., 427 (1928).

Mikrochem., Bd. 1, 262 (1929).

W. Lenz. Sitzungsberichte d. Akad. d. Wiss. in Berlin, 107 (1916), Дяв. реферат f. anal. Ch., 56, 283 (1917)

Зважаючи на те, що чужоземні журнали за 1916-1917 рр. не всім доступні, ми вважаємо за корисне докладніше навести опис методу Ленца.

Щоб визначити йод у водоростях за Ленцом, потрібні такі реактиви:

1. Розчин калій-йодиду, що містить у літрі точно 1 г KI, перед тим розтертого на тонкий порошок і висушеного при 170—180°.

2. Сантинормальний розчин гіпосульфїту.

3. Нітроза. Її добувають насичуючи чисту сульфатову кислоту паровою азоті-оксиду та азотіV-оксиду, що виділяється під впливом нітратової кислоти (питома вага 1,30) на куски арсеніт-оксиду. При цьому утворюється розчин нітрозно-сульфатової кислоти $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{ONO}$ в сульфатовій кислоті; спочатку забарвлений сінім кольором, він знебарвлюється, як постоїть протягом кількох днів. Вода розкладає нітрозу на сульфатову кислоту та нітритову. Остання оксидує йодиди, виділяючи йод.

4. Вуглець-сульфід. Його треба довгий час збвтувати з живим сріблом, поки зникне в ньому неприємний запах, а тоді обережно перегнати.

5. Розчин натрій-гідрокарбонату. Розчиняють у літрі холодної води 5 г продакної солі і до розчину додають 1 см³ 25%'-ної хлоридної кислоти.

6. Спиртовий розчин їдкоого калію. Призначення цього розчину—запобігти вивітрюванню йоду. Його готують, розчинивши 25 г їдкоого калію, що не містить йоду, в 15 см³ води і доводячи розчин до 250 см³ 95%'-ним спиртом (за об'ємом).

Саме визначення йоду провадять так: 10 г повітряно-сухої водорості насичують 10 см³ спиртового розчину їдкоого калію і запалюють спирт. Коли спирт згорить, обережно нагрівають на маленькому полум'ї, не доводячи до видимого червоного жару, аж поки маса цілком зуглється. Лишок розтирають з невеликою кількістю води, ставлять на водяний огрівник, щоб екстрагувати солі, фільтрують у скляницю, ємністю коло 100 см³, що має добре пришлифовану скляну затичку. На скляницю наносять позначку, що відповідає 20 см³. Об'єм фільтрату має становити коло 10 см³. Відфільтрувавши, промивають кількома краплинами води. Залишене на фільтрі вугілля промивають потім кип'ячою водою, поки зникне лужна реакція, а тоді промивну воду випарюють насухо на водяному огрівнику. Лишок обробляють невеликою кількістю води—з 10 краплинами розведеної сульфатової кислоти і, відфільтрувавши в скляницю з першим фільтратом, промивають, доки рідина не досягне в склянці позначки 20 см³. Після цього обережно закривають розведеною сульфатовою кислотою.

Визначення йоду в одержаному розчині слід провадити одночасно з устанюванням титру розчину гіпосульфїту. Для цього користуються з склянці такої ж ємності, наливають у неї 5 см³ розчину калій-йодиду (що дорівнює 0,025 г йоду) і доливають 15 см³ води.

Рідини обох скляниць, додавши 3 см³ вуглець-сульфїду та 2 краплини нітрози, сильно збвтують, зливають сифоном верхній шар, заміщають його 20 см³ дистильованої води, знову збвтують і повторюють цю операцію вдруге. До зливої промивної води, разом з головним кислим розчином, додають 2 см³ вуглець-сульфїду та 2 краплі нітрози, збвтують і витягають таким чином

лишки йоду, що міститься ще в них. Вуглець-сульфід переносять на вологий фільтр і, промивши його до зникнення в ньому кислій реакції, сполучають з першим вуглець-сульфідовим екстрактом.

Доливши потім 3 см³ натрій-гідрокарбонату, титрують обидва йодових розчини сантинормальним гіпосульфідом.

Цей спосіб дає вірні наслідки, коли кількість йоду, як у досліджуваній пробі, так і в об'ємі розчину калій-йодиду, взятого для установалення титру, приблизно рівні. Коли є велика розбіжність між кількостями йоду, рекомендується при другому досліді кількість калій-йодиду підігнати до кількості йоду в пробі. Хоч коефіцієнт розподілу йоду між водою та вуглець-сульфідом надзвичайно малий (за Бертоло та Юнгфлейтом¹ при 18° $\frac{\text{IbH}_2\text{O}}{\text{IbCS}_2} = 1/416$, а за Яковкином² навіть 1/685), але все ж

таки недодержання цього правила може відбитися на наслідках аналізу, коли кількість йоду, невитягнутого вуглець-сульфідом при установаленні титру гіпосульфиту, дуже відхилитиметься від кількості йоду, що її витягає вуглець-сульфід водного екстракту досліджуваної пробі.

Точно додержуючись вказівок Ленца, йодна лабораторія зробила аналіз 45 водоростей з приставлених до лабораторії 78 зразків їх. З цих 45 зразків головна кількість припадає на філофору, багатішу на вміст йоду. Досліджено 36 зразків філофори і 9 зразків інших водоростей з малим вмістом йоду. Цих останніх не можна брати згідно з зробленим аналізом, як сировину для виробництва йоду.

У кожній водорості перед тим, як визначати йод, визначали вологу в добре здрібненій повітряній сухій пробі. Сушили водорості при 110°. Ця операція потрібна, щоб мати єдиний розрахунок вмісту йоду в водоростях. Крім того, визначено попіл в одинадцяти зразках філофори для перерахунку на нього йоду.

Щоб з'ясувати роль додаваного їдкоого луку під час руйнування органічної речовини, в лабораторії поставлено, на жаль, лише єдину спробу звуглювання водорості з їдким калієм і без нього. При відсутності їдкого калію виходила втрата — 8,4 йоду. Треба зауважити, що на точність наслідків впливає не лише лужне середовище звуглюваного об'єкту, але ще більшою мірою, як це показала нам спроба визначення йоду за Шатеном³, температура, з якою провадиться звуглювання. Ця температура не повинна перевищувати 400—450°, в противному разі відбуваються чималі втрати йоду, а при дуже високій температурі відбувається цілковита втрата йоду, наприклад, при 610—715°, як це визначив Вісвандт⁴.

¹ Compt. rend., 69, 338.

² Zt. f. phys. Ch., 18, 585.

³ Chatin. Compt. rend., 82, 128 (1876).

⁴ Zt. Mikrochem., Bd. 1, 264 (1929).

У доданому зведенні подано наслідки зроблених аналізів. Ці аналізи лягли в основу організації в Одесі виробництва йоду з філофори. Технологічний процес розроблено після цього в йодній лабораторії Науково-дослідного хеміко-радіологічного інституту в Одесі.

№№	Походження водорості	Вид водорості	Кількість аналіз. проб	Процентний вміст у повітряно-сухих водоростях			% води в абсолютно сухих водоростях
				волога	попіл	йод	
1	Тендрівська затока . .	Філофора	4	13	19	0,129	0,150
2	Каркинітська затока. мilkовод. частина . .	"	28	12	21	0,245	0,270
3	Теж, глибоководна частина	"	4	14	17	0,247	0,272
4	Чисте море	"	6	12	14,7	0,46	0,519
5	Промисловий рейс № 1-3	"	6	10	17	0,430	0,520
6	Промисловий рейс № 4-8	"	10	12	20	0,265	0,330
7	Джернягацька затока .	Зостара	3	12	20	0,0025	—
8	Каркинітська затока . .	"	1	11,9	17,7	0,0024	—
9	Єгорицька затока . . .	"	1	22,5	26,0	0,0022	—
10	"	Харе	1	6,6	42,1	0,0020	—
11	Тендрівська затока . .	"	2	13,0	—	0,0038	—

У вищенаведеній таблиці показано середні значення вмісту йоду. В окремих пробах філофори вміст йоду в абсолютно-сухій речовині може коливатися від 0,130 до 0,180% для Тендрівської затоки, від 0,200 до 0,334% для Каркинітської затоки і від 0,227 до 0,631% для чистого моря (глибоководна філофора).

Надійшло до редакції
10/1 1933 р.

ПРО СОРБЦІЙНУ ЗДАТНІСТЬ ГЛИН У ЗВ'ЯЗКУ
З ЇХ СТРУКТУРОЮ

С. С. Уразовський і М. М. Щербак

(Український вуглехімічний науково-дослідчий інститут)

Що більше інтерес різних галузей хемічної промисловості о твердих убирачів, то питання про добування найактивніших ортів їх набуває чимраз більшого значення. Зокрема, тепер уже актуальне є питання про добування таких убирачів, що ули б вільні від тих хиб, які мають як деревне активізоване вугілля, так і силкагель в умовах застосування їх у коксобен-ольній промисловості.

Працюючи над добуванням твердих сорбентів для вловлю-ання бензолу з коксового газу, ми опинилися перед потребою тати на шлях виготовлення комбінованих убирачів, виходячи в основному з копальних вуглів, з різними домішками активі-аційних та зв'язних речовин.

Поряд з багатьма іншими речовинами, ми випробували різні сорти глин та каолінів, що мали б, на нашу думку, відіграти відповідну роль, як домішки до вугілля. У зв'язку з цим ви-икла потреба вивчити глини, головне, щодо тих їхніх власти-востей, які тою чи іншою мірою зв'язані з їхньою ролю, як домішок до основної речовини сорбенту. Особливо важно та цікаво було вивчити зміни цих властивостей залежно від тер-мічного оброблення, що мало дати вказівки про поведінку глини, як домішки при активізуванні вугілля.

Таким чином, вивчення поведінки глини в умовах термічного активізування сорбентів в розумінні зміни їхньої сорбційної здатності і становить предмет цього дослідження.

Здатність глин вбирати високомолекулярні сполуки з нево-дних розчинів відома вже давно і досить широко використана в техніці для очищення жирів, олій тощо. Досить добре також вивчені численні сорти глин з погляду їхньої вбирної здат-ності, залежно від різних умов їх застосування. Варт згадати лише про найголовніші праці з цього питання, як от: праці Гурвича¹, Григор'єва², Antoney³, Neuman und Ко-

¹ Научные основы переработки нефти (1921).

² Ж. Хим. Пром, 2, 731 (1926).

³ Ind. Chimique, 14, 492 (1927).

ber¹, Вознесенського й Хохрякова² та багатьох інших, щоб мати уявлення про ступінь його розробки.

Проте, не зважаючи на численні дослідження „вибільної“ здатності глини, питання про сорбційну здатність їх щодо газоватої фази зовсім не вивчене. Так само і зв'язана з цим питанням структура глини, в розумінні характеру їхньої поруватості, не була предметом глибокого наукового дослідження.

Ми зробили ряд дослідів: 1) на визначення сорбційної здатності двох зразків глини щодо пари бензолу та водяної пари з різними концентраціями їх у повітрі, 2) вивчено залежність сорбційної ємності глини від температури попереднього прожарювання і 3) зроблено спробу розрахунку величини діаметра пор та їхнього розподілу в загальній поруватості сорбента.

За об'єкти дослідження ми вибрали глину Часів-Ярського родовища (марки Р. В.) і Володимирівський каолін.

Хемічний склад досліджених об'єктів такий:³

Таблиця 1.

Часів-Ярська глина	у %	Володимирівський каолін	у %
SiO ₂	52,95	SiO ₂	45,56
Al ₂ O ₃	31,95	Al ₂ O ₃	37,72
Fe ₂ O ₃	0,91	Fe ₂ O ₃	0,72
TiO ₂	0,90	TiO ₂	0,39
CaO	1,39	CaO	0,48
MgO	0,68	MgO	0,23
Втрата при прожарюванні . .	9,50	Втрата при прожарюванні . .	13,88

Вологість повітряно-сухих зразків: Часів-Ярської глини — 10,34⁰/₁₀₀, Володимирівського каоліну — 13,31⁰/₁₀₀.

Визначення залежності сорбційної активності від термічного оброблення глини

Щоб дістати порівнювані наслідки і звести до мінімуму можливі похибки досліду, немишучі при експериментуванні з таким неоднорідним матеріалом, як глини, з зазначених об'єктів відбирали по змозі чисті та однорідні проби, роздрібняли їх в ага-товий ступці і просівали крізь сито 900 дірок на см² від грубих механічних залучень. Просіяний таким чином повітряно-сухий порошок брикетували на калориметричному пресі, після чого здобуті таблетки дрібнили на однорідні зерна розміром в 3 мм. Таким чином підготований матеріал піддавали випробуванням.

Щоб вивчити залежність сорбційної здатності від термічного оброблення глини та каоліну, відповідні зразки прожарювали

¹ Zt. f. angew. Ch., 40, 337 (1927).

² Ж. Пр. Хим., 2, 633 (1930).

³ Труды Ц. Лаб. Укр. Огнеуп. Цем. Треста под ред. проф. П. П. Будникова.

при різних температурах від 100° до 1000 С і тоді випробовували на вбирання в парі бензолу та води.

Прожарювання провадили так: невелику кількість (від 3 до 5 г) випробуваного зразка засипали в тигель і ставили в шахтову електричну піч, нагріту до відповідної температури. Температуру спроби виміряли за допомогою платино-платинородійного термоелемента. Сталість температури підтримували терморегулятором Негеус'а. Прожарюванню піддавали одночасно два сорти зразків; прожарювання в усіх дослідах тривало 2 години.

Після прожарювання зразки ставили в ексікатор над сульфатовою кислотою (моногідратом) і після охолодження до хатньої температури випробовували на сорбційну здатність.

Визначення сорбційної здатності провадили статичним методом, описаним І. М. ван Вемел'ом¹. Всі зразки, прожарені при різних температурах, були випробувані на сорбцію пари бензолу при 15° С і при 58 мм (тобто, на 2 мм нижче від пружності насиченої пари бензолу при 15° С). Випробування в недовисиченій парі провадили з обережності, щоб не могло статися утворення роси при можливих невеликих пониженнях температури, від яких важко себе гарантувати, провадячи тривалі досліди. Певної та сталої пружності пари сорбера над сорбентом в усіх дослідах досягалося тим, що зразки ставили в ексікатор разом з бензолом, відповідно розведеним нелеткою рідиною — очищеною парафіною олією. В даному разі, щоб підтримувати концентрацію 58 мм, вживалося 70% розчину чистого, вільного від тіофену бензолу в парафіновій олії. Таким чином, сорбційну здатність відповідних зразків визначалося як прибуток на вазі сорбента, що перебував у рівновазі з парою сорбера.

Подана таблиця 2 показує результати визначень сорбційної здатності Часів-ярської глини та Володимирівського каоліну, прожарених при температурах від 100° до 1000°С, щодо пари бензолу при 15° С і концентрації в 58 мм.

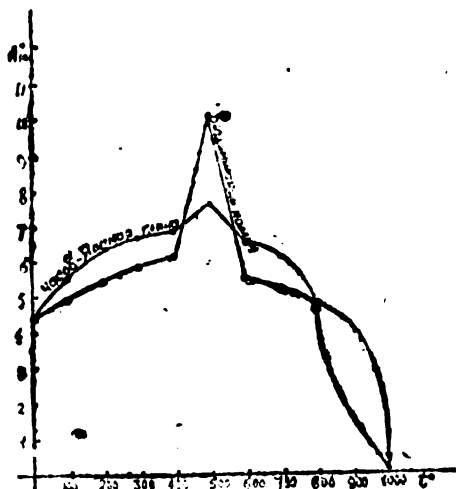
Таблиця 2.

Температура прожарю- вання	Активність у %	
	Часів-яр- ської глини	Володими- рівського каоліну
100	5,6	5,0
200	—	5,5
300	6,7	5,9
400	6,9	6,2
500	7,7	10,2
600	6,6	5,6
700	6,2	5,3
800	4,7	4,8
900	1,7	4,3
1000	0,2	0,5

¹ Zt. f. anorg. Ch, 13, 234 (1896).

Зіставлення наведених даних, для обох об'єктів дослідження наочно показує діаграма 1, де на абсцисі відкладені температури прожарювання глини, а на ординаті їхня активність, визначена у $\%$ до ваги прожареного об'єкту.

Діаграма 1
по Бланзолу Р 56 мм Нг



Характер кривих являє великий інтерес щодо розв'язання поставлених нами завдань з двох поглядів. Поперше, обидві криві цілком ясно характеризують поведінку глини, як сорбентів, при їх прожарюванні, подруге, вони дають наочне уявлення про характер тих процесів, що відбуваються в глині при її термічному обробленні, даючи таким чином чудову ілюстрацію та підтвердження фактів, що їх спостерігали та встановили різні дослідники в галузі вивчення структури глини.

Ставлячи сорбційну активність глини у безпосередню залежність від їхньої поруваності, ми припускаємо, що різке підвищення активності,

що впливає з яскраво вираженого максимуму в інтервалі температур близьких до 500°C , має відповідати моментові максимального утворення пор. Таке ж збагачення внутрішньої поверхні у глини може статися лише в процесі інтенсивного виділення газоватої фази або взагалі якогонебудь леткого компонента. Очевидно, що такий леткий компонент глини становить перш за все вода.

Припускаючи разом з іншими дослідниками, як визначив ще Le Chatelier¹, що вода в глині може бути механічною, тобто утримуватися в ній силою її капілярності, і гідратною, тобто хемічно-зв'язаною з її складовими частинами, ми сами гадаємо, що момент максимального пороутворення і має відповідати процесові дегідратації глини.

Справді, згідно з численними дослідженнями різних авторів, як от I. Meellor², R. Ricke³, G. Brown і E. Montgomery⁴, а також W. Kennedy⁵, H. Ashley⁶, і інших, що експериментували з різними

¹ Zt. f. phys. Ch., I, 396 (1887).

² Trans. Cer. Soc. (Eng.) X, 94.

³ Sprechsaal, XLIV, 637, 653 (1911).

⁴ U. S. Bur. of Stand. Tech. Pap., 21 (1912).

⁵ Trans. Am. Cer. Soc., IV, 152 (1902).

⁶ Jour. Ind. and Chem. Eng., III, 91 (1910).

глинами, процес зневоднення глини під час їх прожарювання відбувається таким чином, що інтенсивне виділення води має місце саме між 400° і 600° для різних об'єктів, змінюючись між 450° і 510° для більшості з них. Не спиняючись тут на самому механізмі відщеплення води в зв'язку з хемічним складом глини, бо це відтягло б нас від предмету безпосереднього дослідження, тим більше, що з цього питання є величезний матеріал, ми вкажемо лише, що виділення води при високій температурі з внутрішніх частин зерен глини повинно безумовно сприяти розвитку багатой каплярної структури. Справді, наслідком інтенсивного випаровування води з поверхні зерен і більш утрудненого виділення з внутрішніх частин, рух води від центра до периферії має проходити з різною швидкістю, і тим самим утворювати всередині зерна напруги, що й призводять до утворення найдрібніших щілин та пор.

Після припинення процесу дегідратації, виникла тонко-каплярна структура лишається вільною наслідком цупкого стану твердої частини глини, і таким чином стає носієм чудової сорбційної здатності.

Дальше підвищення температури прожарювання глини, як видно з наведеної діаграми, веде до більш-менш різкого зниження сорбційної активності їх. Очевидно, що це зниження активності має стояти знов таки в зв'язку із зміною поруватості глини. Слід гадати, що з підвищенням температури понад 500° С у досліджуваних об'єктах мають виникати процеси, зв'язані із зменшенням їх поруватості.

Справді, згідно з думкою А. Bleininger'a та Brown'a¹, а також багатьох інших авторитетних дослідників у галузі глини, слідом за закінченням процесу дегідратації, глини виявляють скорочення об'єму, тобто так звану вогневу усадку з одночасним помітним зменшенням поруватості. Зменшення поруватості обумовлюється переважно процесом спікання, однак, безперечно є й інші причини, що впливають головним чином при нижчих температурах.

Досліджені нами об'єкти показують два різних стрибки пониження поруватості: перший, що настає для обох зразків слідом за температурою дегідратації, і другий, при температурі 800° С, для Часів-ярської глини і близько 1000° С для Володимирівського каоліну. Характерно, що особливо різкий стрибок пониження сорбційної активності каоліну, прожареного при 600° С відповідає саме загальноновизначеному фактові помітної усадки, що має місце в цих умовах. Другий стрибок, як для глини, так і для каоліну, очевидно, має відповідати вже початкові спікання, до того ж для Часів-Ярської глини цей початок настає раніше, ніж для Володимирівського каоліну, що знов таки потверджується встановленими фактами.

¹ U. S. Bur. Stand. Bull., 7, 22.

З наведених результатів дослідження випливає, що визначення сорбційної здатності прожарених глин може дати уявлення про зміну їхньої поруватості в процесі термічного оброблення.

Далі наші дослідження були скеровані на вивчення характеру поруватості, тобто на наближену оцінку абсолютної величини пор, що їх має глина, як сорбент.

Визначення ізотерм сорбції

Щоб мати уявлення про порядок величини радіусів пор випаленої глини, що, як відомо, має вирішальне значення в оцінці придатності сорбентів, ми поставили ряд потрібних дослідів, що дали нам матеріал для обчислення. Щоб обчислити абсолютну величину пор, нам треба було, як це буде ясно з дальшого викладу, добувати ряд ізотерм сорбції різних пар на різних зразках глини. Ми обмежилися визначенням ізотерм сорбції водяної пари та пари бензолу на Часів-ярській глині, прожареній при 500° С.

Щоб визначити ізотерми сорбції, ми користувалися з статичного методу I. M. van Bemmeln¹, як найпридатнішого в наших умовах. Як для водяної пари, так і для пари бензолу, ми зробили ряд вимірів за шести різних пружностей пари. Відповідної пружності пари над сорбентом досяглося тим, що ми ставили в ексікатор рядом з наважкою глини бюкс або невеликий кристалізатор з відповідною сумішшю бензолу з парафіновою олією або води з сульфатовою кислотою, старанно виготовленою. Щоб виготувати потрібні суміші, ми користувалися з даних W. Bachmann², що їх наводимо в таблиці 3.

Таблиця 3.

при 15° С

Вода — сульфатова кислота		Бензол — парафінова олія	
% сульфатової кислоти	Пружність пари в мм	% бензолу	Пружність пари в мм
71,50	0,85	3,00	10,00
51,00	4,20	7,50	20,00
42,50	6,55	14,00	30,00
34,15	8,77	24,00	40,00
24,80	10,55	40,00	50,00
0,00	12,70	70,00	58,00
—	—	100,00	60,00

¹ I. c.² Zt. f. anorg. Ch., 100 (1917).

Точки ізотерми визначалося як доважку у $\frac{0}{0}$ при встановленні рівноваги. При цьому слід зауважити, що рівновага наставала дуже повільно, в різних випадках за 7—10 днів, після чого практично не змінювалася.

У таблиці 4 наведено результати вимірів ізотерми сорбції водяної пари (1-а графа) і пари бензолу (3-я графа) на Часів-ярській глині при 15°C . В цім випадку виміри провадилося таким способом, що одночасно кілька прожарених зразків глини, після охолодження, відразу ставили в різні ексікатори з відповідною парою певної пружності, і після досягнення рівноваги їх зважували.

Таблиця 4.

Для бензолу		Для води	
$P_{\text{тп}}$	активність у $\frac{0}{0}$	$P_{\text{тп}}$	активність у $\frac{0}{0}$
10	1,0	0,85	0,47
20	1,6	4,20	1,48
30	2,2	6,55	2,34
40	2,5	8,77	4,39
50	2,9	10,55	5,76
58	6,4	12,70	18,50
60	18,0	—	—

Щоб мати більшу впевненість щодо здобутих наслідків, ми неодноразово повторювали досліди, змінюючи їх різним способом. От, наприклад, ми зробили кілька вимірів таким чином, що один і той самий випробований зразок ставили послідовно в ексікатори з чимраз збільшеною пружністю пари, після того, як він досягав рівноваги з відповідною парою попередньої нижчої пружності. При цьому відповідні зважування не дали посутніх відхилень від раніше здобутих наслідків.

Крім вищеописаних вимірів ми зробили спроби з десорбцією, тобто зробили визначення, аналогічні дослідом R. Zsigmondy¹ із заводненням та зневодненням желів.

Припускаючи розбіжність галузей ізотерм сорбції та десорбції, у пари бензолу на глині, ми зробили такий дослід. Звичайно препаративані, як і в попередніх дослідях, зразки Часів-ярської глини, прожарені протягом двох годин при 500°C після охолодження в ексікаторі над фосфат-ангідридом, перед тим зважені, у вигляді таблеток вносили на дротяному каркасі в посудину А, показану на рис. 1. Посудину А з добре пригнуною

¹ Zt. f. anorg. Ch., 71, 356 (1911)

затичкою з одного боку сполучали краном *K* з колбою *B*, наповненою чистим бензолом, з другого боку долучали до олієсмоку Пфеффера. Щоб забезпечити максимальний доплив молекулам сорбера в найтонші пори сорбента і по змозі уникнути таким чином повітряних затичок, що звичайно гальмують проходження пари у вузькі капіляри, посудину *A* з почепленими в ній зразками глини старанно (наскільки дозволяє олієсмок) евакуювали.

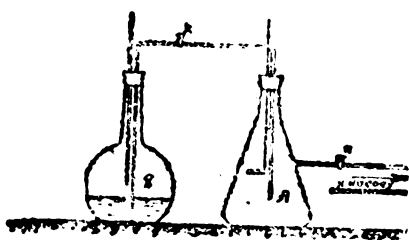


Рис. 1.

Далі, при невпинній роботі смока, легким поворотом крана *K* в посудину *A* поволі, невеличкими краплями, пересмоковували бензол. Наслідком раптового поширення краплі бензолу замерзали й у вигляді сніжних пластівців падали на дно посудини. Таким чином досягали того, що знегазований сорбент перш за все набував рівноваги з паром бензолу мізерної пружності,

що забезпечувало заповнення найтонших капілярів. В міру збільшення допливу бензолу, що його можна було легко регулювати краном, пружність пари його в посудині *A* зростала; при цьому поступово починали заповнятися більші капіляри сорбента. Нарешті, бензол, перед тим підігрітий до 50°C , цілком пересмоковувався в посудину *A*, де його доводили до кипіння з поступово зменшуваним вакуумом. Після припинення кипіння і вимкнення смока (тобто при нормальнім тиску) зразки, нарешті, поштовхом перекидали в рідкий бензол і ще деякий час кип'ятили з нормальним тиском. Після охолодження бензолу до 15°C зразки виймали і після випарування видимих лишків бензолу (це тривало не більш за 1 сек.) швидко занурювали у вагові стаканчики і зважували. Наслідки зважування показали чудовий збіг процентного приросту на вазі з раніше здобутими даними при випробуванні в насиченій парі за методом I. van Bemmeln'a, а саме, три різні проби дали відповідно: $17,90\%$, $18,05\%$ і $18,03\%$, що пересічно можна вважати за збіжне з раніше визначеним $18,0\%$. Здобуті дані ми взяли за початкову точку ізотерми десорбції бензолу, що відповідає насиченій парі.

Дальше продовження досліду полягало в тому, що ми послідовно перенесли зразки після досягнення рівноваги з ексікаторів з більшою пружністю пари бензолу в ексікатори з меншою пружністю пари. Таким чином ми зробили зворотний шлях по кривій ізотерми сорбції пари бензолу Часів-ярською глиною.

Нижче на діаграмі II наводиться зіставлення наслідків дослідження ізотерм сорбції водяної пари (верхня суцільна крива), бензолу (нижня суцільна крива) і ізотерми десорбції пари бензолу (пунктирна крива) на випаленій (500°C) Часів-ярській глині при 15°C . Для зручності порівняння криві визначені в частках насиченості сорбента (ордината), при відповідних ступенях насиченості

пари сорбера (абсциса); тобто на ординаті позначені відношення увібраної кількості V до загальної кількості, увібраної при насиченій парі V_s , а на абсцисі відношення пружностей пари P до пружності насиченої пари P_s .

Діаграма 2

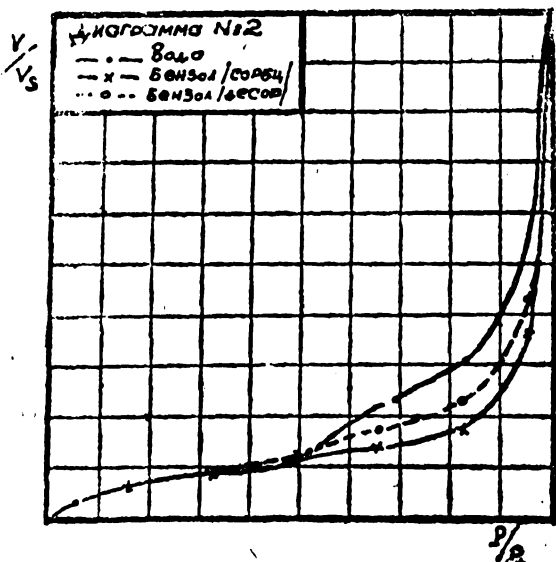
Коли розглядати зіставлені криві сорбції насамперед стає на віч гостра відмінність у характері кривих сорбції до точки відповідної $\frac{P}{P_s} = 0,51$ після неї.

Перші половини ізотерм, що майже збігаються для обох пар, плавно піднімаючись, прямують до певної границі, тоді як починаючи з другої половини при $\frac{P}{P_s} = 0,5$, вони мають явну тенденцію до крутого піднесення. До того ж це піднесення для бензолу настає далеко пізніше,

при $\frac{P}{P_s}$ відповідному приблизно 0,8. Крива для води має два перегини — перший плавно-спадний при $\frac{P}{P_s} = 0,5$ і другий, гостріший $\frac{P}{P_s} = 0,8$, тобто він збігається з крутим перегином для кривої бензолу.

Такий характер кривих сорбції легко пояснити, коли взяти певне припущення, що явище вбирання пари на твердих поруватих сорбентах складається з двох процесів: адсорбції — при малих $\frac{P}{P_s}$ і капілярної конденсації при $\frac{P}{P_s}$, що наближаються до одиниці.

Друга обставина, що звертає на себе увагу, випливаючи з розгляду діаграми 2, — це яскраво виражена ділянка гістерези для кривих сорбції та десорбції бензолу. Це явище не раз спостерігали різні автори, як от I. van Bemmeln¹, I. Anderson² і Mc. Gavacki



¹ l. c.

² Zt. f. phys. Ch., 88, 191 (1914).

Patrick¹ і інші, вперше ж з'ясував його R. Zsigmondy², як затримку змочування сорбованою скрапленою парою стінок капілярів, що містять адсорбоване повітря. Справді, при пильному зневодненні сорбентів площа гістерези може чимало скоротитися, і навіть зникнути зовсім, як це показали I. Mc. Gavack і Patrick на прикладі сорбції сульфітового газу на силікагелі.

Хоч деякі автори й дискутують пояснення причини гістерези, що його дав Zsigmondy, висловлюючи думку, що підвищені значення ліній десорбції слід складати на затримку випаровування сорбера з тонких капілярів, ми все ж таки більше схильні погодитися з Zsigmondy і вважати, таким чином, криву десорбції бензолу за справжню криву сорбції. Отже, й далші висновки, потрібні для розрахунку радіусів пор, ми робитимемо виходячи з ізотерми сорбції для бензолу, позначеної на діаграмі 2, пунктирною кривою.

Наближене обчислення абсолютного значення радіуса пор.

Щоб зробити наближене обчислення абсолютного значення радіуса пор, ми скористалися з математичної залежності між пружністю насиченої пари над капіляром та його радіусом. Цю залежність вперше знайшов W. Thomson³ і трохи іншим шляхом Minkowski⁴. I. Anderson⁵ довів аналогічну залежність для пар, що не відповідають рівнянню Клапейрона, і використав її для обчислення величини пор силікагелів.

Згідно з I. Anderson'ом:

$$r = \frac{2\sigma \rho_s}{\rho P_s \ln \frac{P_s}{P}}$$

де r — пересічний радіус кривизни меніска, σ — поверхневий натяг рідини, ρ_s — густина насиченої пари, ρ — густина рідини, P_s пружність насиченої пари в *mm Hg*, і P — пружність пари над меніском у капілярі.

Покладаючи, що в рівноважному стані сорбента з парою сорбованої речовини пружність пари в капілярі має дорівнювати пружності пари над сорбентом, можна прийти до висновку, що кожному певному значенню пружності пари сорбера, в процесі капілярної конденсації, має відповідати заповнення рідиною капілярів лише з такими радіусами, в яких пружність пари над меніском повинна дорівнювати пружності пари над рідиною

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 42, 946 (1920)

² I. c.

³ I. c.

⁴ Phyl. Mag., 42, 448 (1871).

⁵ Enzykl. der math. Wiss., 4, 571 (1907).

⁶ Zt. f. phys. Ch., 88, 191 (1914).

сорбера. Отже, всякій певній точці ізотерми сорбції відповідає заповнення лише таких капілярів сорбента, пружність пари над якими дорівнює пружності пари адсорбованої рідини для даної точки кривої. Над заповненими капілярами з більшим радіусом пружність пари мала б бути відповідно більша, отже, в даному разі конденсація в цих капілярах настати не може, вона настане лише тоді, коли пружність пари сорбованої речовини підвищиться настільки, щоб дорівнювати пружності пари, відповідній такій же пружності в капілярі даного радіуса, тобто, з підвищенням пружності пари сорбованої речовини наставатиме конденсація дедалі в ширших капілярах. Отже, перебіг ізотерми сорбції характеризує порядок заповнення капілярів сорбента з поступово збільшуваним радіусом.

Нижче наводимо таблицю 5 відповідності радіусів капілярів пружностям пари над менісками в них, обчислену за формулою Андерсена для водяної пари та пари бензолу при 15°C .

Таблиця 5

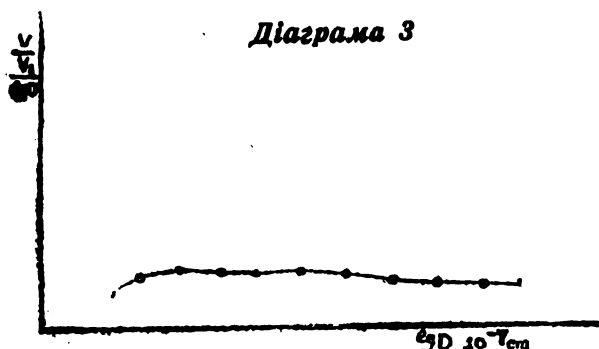
Вода $P_s = 12,7 \text{ мм}$		Бензол $P_s = 60 \text{ мм}$	
$P_{\text{тп}}$	г/г	$P_{\text{тп}}$	г/г
1,0	0,35	6,0	0,94
4,0	0,95	10,0	1,21
5,0	1,18	12,0	1,35
5,5	1,31	14,0	1,49
6,0	1,47	16,0	1,64
7,0	1,85	20,0	1,97
8,0	2,38	22,0	2,16
9,0	3,20	26,0	2,60
10,0	4,61	30,0	3,13
11,0	7,69	32,0	3,45
11,5	11,11	40,0	5,36
12,0	19,46	48,0	9,73
12,5	69,39	56,0	31,49
12,7	—	60,0	—

Користуючись з цієї таблиці та кривої ізотерми сорбції бензолу, можна легко визначити радіус капілярів, що беруть участь у сорбції пари при тій чи іншій пружності. Також легко можна визначити частку поруватості, що її посідають капіляри тої чи іншої величини в загальній (сумарній) поруватості сорбента. Так само можна визначити якого радіуса пори переважають у даному сорбенті. Коротко кажучи, можна побудувати дифе-

ренціальну криву розподілу величин пор у загальному об'ємі поруватості сорбента.

Відкладаючи на ординатах відношення часток об'єму, заповненого при відповідних пружностях пари до логаритма діаметра

$\frac{V}{V_0}$ пор, (тобто $\frac{V_i}{lgD}$), а на абсцисі логаритм діаметра пор, як це робив Р. Кубелка¹, ми дістали структурну криву для Часів-ярської глини, випаленої при 500° С такого характеру (див. діагр. 3).



Одержана структурна крива вражає насамперед своєю одноманітністю, що вказує на майже рівномірний розподіл величин пор у сумарній поруватості нашого об'єкту. Справді бо, в діапазоні величин радіусів від 1 μ до 3 μ крива йде майже паралельно з віссю

діаметрів пор і лише в ділянці найдрібніших пор, обмежених найменшими, доступними для молекули бензолу порами, крива плавно спадає. Легкий спад кривої намічається і в ділянці найбільших пор, що цілком природне для натуральних поруватих тіл.

Практичні висновки з здобутої нами характеристики пор для випаленої Часів-ярської глини приводять нас до такої оцінки її як сорбента. Поперше, для сорбційних цлей з газової фази в ділянці невеликих концентрацій вивчений нами об'єкт не являє практичного інтересу, бо його структурна крива не має яскраво вираженого максимуму в ділянці дрібної поруватості. Подруге, як зв'язна домішка, глина не позбавлена практичного інтересу і може відіграти свою роль як скелет для відкладання активних форм вуглецю в процесі активізування вуглів.

Резюме

1. Досліджено сорбційну здатність щодо бензолу Часів-ярської глини та Володимирівського каоліну в залежності від температури прожарювання їх.

2. Вивчено ізотерми сорбції Часів-ярської глини, випаленої при 500° С за водяною парою та парою бензолу.

3. Зроблено обчислення абсолютного розміру пор і побудовано структурну криву для Часів-ярської глини, випаленої при 500° C.

4. Зроблено практичні висновки щодо оцінки глини як сорбента з газової фази і як зв'язної домішки при добуванні гранульованих активних вуглів.

Надійшло до редакції
25/І 1933 р.

DIE BEZIEHUNGEN ZWISCHEN DER EINSAUGFÄHIGKEIT DER TONARTEN UND IHRER STRUKTUR.

S. S. URASOVSKI und M. M. SCHTSCHERBAK.

1. Es wurde die Einsaugfähigkeit des Tones von Tschasov-Jar und des Kaolins von Wladimir auf Benzol untersucht, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur des Brennens.

2. Es wurden die Einsaugisothermen des bei 500° C gebrannten Tones von Tschasov-Jar nach den Wasser—und Benzoldämpfen studiert.

3. Es wurden die absoluten Porenmasse berechnet und eine Strukturkurve für die bei 500° C gebrannten Tone von Tschasov-Jar gezeichnet.

4. Es werden die praktischen Folgerungen für die Beurteilung der Tonarten gezogen, als Sorbent der Gase und als Bindemittel bei der Herstellung granulierter aktiver Kohlen.

НОВИЙ МЕТОД ІДЕНТИФІКАЦІЇ СРІБЛО-ЦІАНІДУ ТА СРІБЛО-ТІОЦІАНАТУ

Л. М. Кульберг і Ю. А. Семенцов

(З хемічної лабораторії Фіз.-хем.-мат. Інституту)

Як у систематичному перебігові якісного аналізу, так і під час дослідження хемічних індивідів дуже часто доводиться розв'язувати питання про наявність роданід або ціанід-йона, ідентифікуючи їх у вигляді сріблових солей. Беручи до уваги, що переводити ці солі в розчин—дуже важка, а іноді й забарна операція, здавалося цікавим розробити методику, що дозволяла б легко й просто ідентифікувати як срібло-ціанід, так і срібло-тіоціанат.

Як відомо, ціаніди благородних металів, коли їх прожарювати, виділяють ціан. Зокрема, коли прожарювати срібло-ціанід, утворюється ціан, металічне срібло і трудно леткий полімер ціану-параціан, який при дальшому прожарюванні все ж таки вивірюється.

Реакція проходить за рівнянням:



Ціан на повітрі горить червоно-фіалковим полум'ям, що залежить від наявності азоту¹.



Властивість срібло-ціаніду при прожарюванні виділяти палийний ціан ми використали для ідентифікації срібло-ціаніду.

Коли на мідяній або срібній платівці² обережно прожарювати срібло-ціанід, то він згорає червоно-фіалковим полум'ям. Останнє показує наявність срібло-ціаніду. Таке ж явище спостерігаємо не зважаючи на наявність галогенідів срібла.

З другого боку, срібло-тіоціанат, коли його прожарювати, піддається розкладові з утворенням, як видно, ціану й сірки:



Остання, згораючи, забарвлює полум'я синім кольором³.

¹ Всі азотові сполуки надають полум'ю більш-менш червоно-фіалкового відтінку.

² Для цього також шклом придатна накривка від порцелянового тягла.

³ Маскуючи при цьому характерний для ціану колір.

Відмірність полум'я, під час згорання срібло-ціаніду та срібло-тіоціанату такі великі та характерні, що небезпека переплутати їх цілком вилучена. Для випробування досить 0,05 г.

Пропонований метод можна застосовувати в таких конкретних випадках якісного аналізу:

1. Безпосереднє розрізнення срібло-ціаніду від срібло-тіоціанату. Звичайно його роблять так: з одного боку частину осаду кип'ятять з міцною хлоридною кислотою, і коли тут є ціан, спостерігають утворення срібло-хлориду, або ж розкладають осад кип'ятінням з нітратовою кислотою ($\frac{3}{4}$ години), і тоді розкладається лише роданід. Таке випробування забирає мінімум годину часу. За пропонованим же нами методом треба спалити дуже малу частину висушеного осаду, що забирає максимум 10 хвилин.

2. Відкриття роданідів при наявності йодидів. Звичайний метод складний¹, бо за наявності йодидів залізо III-хлорид виділяє йод. За нашим же методом осаджують срібло-нітратом суміш срібло-йодиду та срібло-тіоціанату. Частину виділеного спалюють.

3. Відкриття ціаніду при наявності галогенідних та роданідних кислот. Класичний метод—це витисняти струмкою карбонат-ангідриду ціанідну кислоту і вбирати останню розчином срібло-нітрату з дуже складним доказом справжньої наявності срібло-ціаніду². За нашим же методом частину висушеного осаду гада-ного срібло-ціаніду спалюють.

Цими трьома прикладами не вичерпується застосування пропонованої нами методи ідентифікації срібло-ціаніду.

Треба зауважити, що знайдена метода не дає можливості відкрити ціанід-йон за наявності роданід-йону, але дозволяє відкрити роданід-йон за наявності ціанід-йону.

Висновки

1. Знайдено новий метод ідентифікації срібло-ціаніду та срібло-тіоціанату.
2. Метод побудовано на різному кольорі полум'я під час згорання срібло-ціаніду та срібло-тіоціанату.
3. Знайдений метод спрощує відкриття ціанід-та роданід-йонів.

Надійшло до редакції
8/II 1933 р.

¹ До нітратового розчину додають надлишок срібло-нітрату. Виділений осад срібло-йодиду та срібло-тіоціанату промивають водою, обробляють NH_4OH , при цьому в розчин переходить лише срібло-тіоціанат. Осад відфільтровують, до фільтрату додають $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Відфільтровують знову. До фільтрату додають кілька краплин розчину соди. Концентрують до маленького об'єму, закидають хлоридною кислотою і випробовують залізо III-хлоридом на вміст роданід-йону.

² Частину проминого осаду кип'ятять з $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, виділяючи Ag_2S , з ціанід-йон переходить у роданід-йон, а наявність останнього доводиться реакцією з залізо III-хлоридом

**EIN NEUES VERFAHREN ZUR IDENTIFIZIERUNG VON ZYAN-
und RHODANSILBER****L. M. KUHMBERG und J. A. SEMENOV.**

1. Ein neues Verfahren zur Identifizierung von Zyan- und Rhodansilber wird angegeben.
2. Das Verfahren beruht auf der verschiedenen Färbung der Flamme beim Verbrennen von Zyan- und Rhodansilber.
3. Das gefundene Verfahren vereinfacht die Feststellung von Zyan- und Rhodan-ionen.

МОЛЕКУЛЬНА БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГОМЕОПОЛЯРНИХ СПОЛУК.

(М. Умань, Плодо-ягідний інститут)

А. Діброва

IV. Про енергію атомних зв'язків в органічних сполуках.¹

Визначення величини енергії утворення атомних зв'язків в молекулах простих та складних хемічних речовин має не лише теоретичний, а суто практичний інтерес. Знання цих констант дає змогу передбачити можливість та напрямок хемічних процесів між заданими сполуками, воно дає можливість передбачити наслідки реакції. Якщо користуватися атомними теплотами утворення сполук, принцип Бергто набирає універсального значення без жодних винятків і стає основним законом хемічної механіки. Затримка в усталенні енергії атомних зв'язків обумовлена труднощами визначення енергії утворення молекул простих тіл, зокрема металів.

Проте, за останні роки вже і в цьому питанні помітне значення зрушення, завдяки удосконаленню методів дослідження молекулярних спектрів. У літературі маємо зведення добутих на цей час дат про енергії деяких атомних зв'язків та енергії дисоціації простіших двоатомних молекул. Тут досить вказати на статті Дж. Франка², Рабіновича³ та Рогівського⁴; інші джерела наводиться нижче. Найвні дані дозволяють зробити певніші та надійніші, ніж було досі одержано, висновки про величини атомних зв'язків в органічних сполука.

2. К. Фаянс⁵ уперше зачепив питання про атомне тепло утворення органічних сполук. Пізніше А. Ейкен⁶ проробив розрахунок енергії найважливіших органічних атомних зв'язків. Він наводить такі величини:

C—H 87 К (великих)	C=C 118 К
C—C (аліф.) 70 К	C≡C 170 К
C—C (аром.) 105 К	C—Br 62 К

¹ Ш. Див. Укр. Хем. журнал, У. 1—34, (1930).

² Успехи Физич. Наук., 447, (1931).

³ Там же, 593.

⁴ Там же, 829.

⁵ В. 53, 643 (1922).

⁶ Grundriss d. Ph. Chem. 457 (1922) і 468 (1924).

Слід до всього сказаного зауважити, що величини енергії кратних зв'язків у аліфатичних сполук потребують ще остаточного виточнення на ширшому досвідному матеріалі.

6. Вуглецево-водневі зв'язки.

1) Приєднання водню до перших та других валентностей вуглецю супроводиться вилученням енергії в 108 К.

Незв'язані один з одним вуглецеві атоми мають з воднем два зв'язки з наведеною величиною енергії; первинні вуглецеві атоми мають лише по одному такому зв'язку.

2) Енергія зв'язків вторинних та третинних атомів вуглецю з воднем оцінюються в 73,5 К.

В гетероциклічних сполуках слід вважати за вторинні та третинні й ті вуглецеві атоми, що зв'язані з киснем, азотом чи сіркою.

7. Зв'язки вуглецю з киснем.

1) У ефірів та естрів, зв'язок $C-O-C$ має енергію в 147 К.

2) У альдегідів та кетонів зв'язок кисню з вуглецем у карбонільній групі $C=O$ оцінюється відповідно в 150 та 153,5 К.

Цілком можливо, що докладніші визначення теплот горіння ефірів, естрів та карбонільних сполук зведуть наведені три величини до одної єдиної.

Величина енергії зв'язку вуглецю з киснем в ефірах цілком годиться з вище наведеним значенням атомного тепла утворення CO_2 з $CO + O$ (пар. 3-й). Отже, в ефірах, естрах, а також у карбонільних сполуках кисень зв'язаний з третіми та четвертими валентностями вуглецю. Звідси так само виходить, що енергія зв'язку гідроксильного кисню з вуглецем, $C-OH$ рівна 73,5 К.

3) Зв'язок $C=O$ в кислотах та в їх похідних має енергію, рівну 198,5 К. Цю величину одержуємо із величини енергії зв'язку одної кисневої валентності з першою чи другою валентністю вуглецю в 125 К (пар. 3) та з енергії зв'язку другої валентності кисню з третьою чи четвертою валентністю вуглецю в 73,5 К.

У кислоті карбонатівій та в її похідних CO_3 , очевидно, мусить мати енергію, рівну енергії утворення вуглецьII-оксиду, а саме 250 К.

Досвідний матеріал справді й дає цю величину. Ту ж енергію мають і два зв'язки кисню з вуглецевими атомами в гетероциклах, от як у фурфуролу та йому подібних.

8. Зв'язки водню з киснем у гідроксилі. 1) У первинних алкоголів за ранішими датами визначено енергію зв'язку $O-H$ рівною 124,5 К. Проте, останні визначення теплот горіння перших 10 граничних аліфатичних первинних одногідроксильних нормальних алкоголів, пророблені різними авторами¹, дають величину $O-H$ рівною 121,1 К.

Енергію OH у вторинних та третинних алкоголів оцінюється відповідно в 126,5 та 130 К.

¹ Verkade та Coops молодш., (С. 1928, I, 289) і Светлославский і Робицька. (С. 1927, II, 2591).

З атомного тепла утворення рідкої води для водневих зв'язків з киснем маємо середнє значення в 125 К.

Проте, є підстави вважати водневі зв'язки в молекулі води нерівноцінними. Віллєр¹, наприклад, із спектральних досліджень висноує, що енергія зв'язку першого водню з киснем ОН дорівнює 138 К. Відповідно цій величині енергія зв'язку другого водню з киснем у воді має бути 112 К. Визначення Мекке² й дають це число.

2) Зв'язок ОН в карбонових кислотах (та й у мінеральних) має змінне значення, починаючи від величин, рівних енергії цього зв'язку в алкоголях та кінчаючи величинами значно вищими. Так, у твердої арахінової кислоти енергія ОН рівна 125,3 К, у оцтової 133,3 К і т. д.

Дослідження енергії атомних зв'язків гетерополярних сполук, наприклад солей, показує, що ці величини близькі або рівні йонізаційним потенціалам відповідних металів. Отже, збільшення енергії атомних зв'язків гідроксильного водню з киснем мусить йти рівнобіжно збільшенню ступеня електролітичної дисоціації кислот, це значить, зростові їхньої сили. У такому випадку стає зрозумілим виявлення кислотних властивостей у третинних алкоголів, наприклад у фенолів.

9. Зв'язки азоту з вуглецем.

1) Зв'язок азоту з вуглецем в амінах та в амінокислотах $C-NH_2$ має енергію коло 44 К.

Аміногрупа завжди зв'язана з третьою або четвертою валентностями вуглецю.

2) Кратні зв'язки азоту з вуглецем в ціанідах (нітрилах) або в ізонітрилах, $C \equiv N$ та $N = C$, мають однакову енергію в 176 К.

3) Ту саму величину мають зв'язки азоту з вуглецем в гетероциклах $C-N-C$.

4) У тих самих гетероциклах зв'язки $C-N=C$ мають енергію в $2 \times 88 + 44 = 220$ К.

З наведених величин видно, що зв'язки азоту з вуглецем визначаються аддитивністю; отже в цих випадках кратні зв'язки не свідчать про ненасиченність сполук.

10. Зв'язки водню з азотом.

1) Енергія зв'язку $N-H$ в амоніаку та в амінах рівна коло 92,5 К.

2) В амідах енергія $N-H$ досягає взагалі рівня вищого, ніж у амінів, і має змінне значення, подібно, як і енергія зв'язку водню з киснем у гідроксилі. Це відповідає менш основному характерові амідів рівняючи до амінів. Величина енергії амідного зв'язку $N-H$ лежить коло 100 К. Потрібне докладніше визначення.

¹ D. Villars, C., II, 2543. (1929)

² Рогінський, I. c.

11. Енергія зв'язків похідних нітратової та нітрової кислот.

1) Зв'язок $C-N$ в нітросполуках має ту саму енергію, що і в амінах, коло 44 К.

2) Енергія $N-O$ в нітритових сполуках дорівнює 161 К¹.

3) Зв'язки $N=O$ в нітросполуках та нітратах мають енергію в 261 К².

4) У зв'язках $O-NO$ та $O-NO_2$, відповідних естрів енергія дорівнює 50 К.

12. Вуглецеві зв'язки з галогенами. Наведені тут величини енергії галогенових зв'язків з вуглецем мають ориєнтовне значення та потребують докладнішого визначення.

1) Зв'язок $C-Cl$ з двома першими вуглецевими валентностями має енергію щось із 98 К, а з двома іншими лише близько 50 К кожний

2) Зв'язки $C-Br$ відповідно характеризуються величинами 70 та 35 К кожний.

3) Зв'язки $C-I$ так само мають відповідну енергію коло 40 та 20 К кожний.

13. Таблиця 1. Енергія атомових зв'язків різних елементів з вуглецем, киснем та азотом у великих калоріях.

$C-C$	101,5 К	Зв'язки між валентностями	I пари
	66,7 К	" " "	I та II пари
	40 К	" " "	II пари
$C=C$	101,5 К	Аліф. сполуки; неспряж. зв'язки; гази.	
	110 К	" " " "	рідини.
	112,5 К	" " " "	тверді речов.
	122,5 К	Аліф. та аліцикл. спол.; спряж. зв'язки.	
$C-C$	131 К	Ароматичні сполуки.	
	112,5 К	Не спряжені зв'язки.	
$C-O$	125,5 К	Спряжені зв'язки.	
	125 К	Зв'язок кисню з валентностями	I пари.
$C=O$	73,5 К	" " "	II пари.
	150 К	У альдегідів.	
	153,5 К	У кетонів.	
	198,5 К	У карбонових кислот.	
	250 К	У карбонатової кислоти.	
$C-H$	108 К	Зв'язок водню з валентностями	I пари.
	73,5 К	" " "	II пари.
$C-N$	38 К	Зв'язок азоту з валентностями	I пари.
	44 К	" " "	II пари.

¹ Birge, C., (1929). I, 481; Термохімічні дані визначають енергію в 168,6 К.

² З термохімічних даних одержується 367,2 К.

	124,5	K	У первинних	алкоголів (I2I,1).	
	126,5	K	У вторинних	"	
O—H	130	K	У третинних	"	
	> 124,5	K	У кислот.	"	
O—NO					
O—NO ₂	50	K	У естрів.		
N=O	161	K			
N $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$	261	K			
N—H	92,5	K	У амоніаку та амінів.		
	> 100	K	У амідів.		
C—C	98	K	Зв'язок хлору з валентностями	I пари.	
	50	K	" " "	II пари.	
C—Br	70	K	Зв'язок бромю з валентностями	I пари.	
	35	K	" " "	II пари.	
C—I	40	K	Зв'язок йоду з валентностями	I пари.	
	20	K	" " "	II пари.	

14. Таблиця II. Обчислені та визначені атомні теплоти утворення деяких органічних сполук.

Назви сполук	Формули	Атомне тепло утвор.	
		Обчисл.	Найдено
Гексан, рід.	C ₆ H ₁₄	1605,5	1605,9
Гексилен, рід.	C ₆ H ₁₂	1167	1473,8
Циклогексан, рід.	C ₆ H ₁₂	1491	1490,6
Циклогексен, рід.	C ₆ H ₁₀	1365	1366,7
Бензол, рід.	C ₆ H ₆	1138,5	1137,5
Фенол, тверд.	C ₆ H ₆ O	1268,5	1268
Резорцин, тверд.	C ₆ H ₆ O ₂	1398,5	1398,3
Пірогалол, тверд.	C ₆ H ₆ O ₃	1528,5	1529,4
Діаліл-ефір, пара	C ₈ H ₁₀ O	1426	1428,7
Хінон, тверд.	C ₆ H ₄ O ₂	1256	1257,8
Алілацетон, рід.	C ₈ H ₁₀ O	1486	1482,1
Детил-оксалат, рід.	C ₈ H ₁₀ O ₄	1868,5	1866,2
Манновий лактон, тверд.	C ₆ H ₁₀ O ₆	2126,5	2125,5
Етил-н-бутират, рід.	C ₈ H ₁₆ O ₂	1737	1738,2
Пропіоновий ангідр., рід.	C ₆ H ₁₀ O ₃	1754	1754,3
Метилбутикетон, рід.	C ₆ H ₁₂ O	1612	1612,8
Рамноза, тверд.	C ₆ H ₁₂ O ₅	2114,5	2114,6

Назви сполук	Формули	Атомне тепло утвор.	
		Обчисл.	Найдено
Глюкоза, тверд.	$C_6H_{12}O_6$	2839	2240,8
Дульцит, тверд.	$C_6H_{14}O_6$	2360,5	2359,2
Інозит, тверд.	$C_6H_{12}O_6$	2250	2251,5
Анілін, рідк.	C_6H_7N	1294	1296,6
Диметиланілін	$C_8H_{11}N$	1776	1779,5
О-нітрофенол, тверд.	$C_6H_5O_2N$	1500	1499,1
Пірол, рідк.	C_4H_5N	909	905,5
Піридин, рідк.	C_5H_5N	1052,5	1050
Трифеніл-бензол, тверд.	$C_{24}H_{18}$	4233	4232,2
Пропіл-хлорид, пара	C_3H_7Cl	838,5	834,8
Хлор-ацетальдегід, рід.	C_2H_3OCl	591	587,5

15. Загальна правильність вищенаведених величин енергії різних атомних зв'язків в органічних сполуках потверджується невимушеними, принципово правильними, застосовуваними до різних сполук висновками, як фізико-хімічного, так і суто хімічного характеру. До більш детального розгляду цих висновків ми залишаємо за собою право повернутися пізніше.

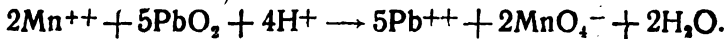
Надійшло до редакції
25/II 1933 р.

ПРО ЗАСТОСУВАННЯ РЕАКЦІЇ КРУМА-ФОЛЬГАРДА ЯК ДРОБНОЇ РЕАКЦІЇ НА ЙОН МАНГАНУ

М. П. Бабкін

(Лабораторія аналітичної хемії Донецького вуглехемічного інституту.
Сталіне-Довбас).

Одну з чутливих реакцій на манган II-йон становить реакція Крума¹ з оливо IV-оксидом та нітратовою кислотою:



Фольгард² довів, що кращі умови для реакції—мала концентрація мангану. Можливість та доцільність заміняти нітратову кислоту сульфатовою довели Фольгард³, Дирмонт⁴, і Валяшко⁵. Шайнкман⁶ рекомендує в ході якісного аналізу користуватися також з сульфатовою кислотою.

Чутливість цієї реакції за різними авторами (Бертран, Джібс, Дирмонт)—від 0,0005 мг до 0,01 мг в одному мл; за Тредвеллом—0,005 мг. Умови заміни оливо IV-оксиду манією (суриком) наведено в праці Дирмонта.

З реакції Крума=Фольгарда можна скористатися для дробної реакції манган II при наявності інших катіонів. З'явленню червоно-фіалкового забарвлення від йона MnO_4^- можуть заважати речовини, здатні оксидуватися; тоді перманганатова кислота переходить у сполуку мангану нижчої валентності. Тому реакцію оксидації манган II до манган VII можна робити при наявності лише таких сполук інших катіонів, що не могли б правити за відновників утворюваної перманганатової кислоти.

Щоб виділити манган в осад та оксидувати інші катіони, що можуть бути одночасно в розчині, застосовували надвишок розчину лугу з водень-пероксидом і нагрівання. Щоб в'яснити поведінку різних катіонів під впливом цієї суміші зробили в пробірках спробу обробляти зазначеною сумішшю розчини окремих катіонів (див. табл.).

¹ Lieb. Ann., 53 219 (1845).

² Lieb. Ann., 198, 354 (1879).

³ 198, 340, 359 (1879).

⁴ Ж. Р. Ф. Х. О., 48, 1807, (1916).

⁵ 48, 1815, (1916).

⁶ Zt. f. anal. Ch., 83, 176—88, (1931).

Вплив надвишку розчину $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$ з нагріванням на розчини різних катіонів

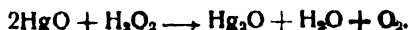
Назва катіонів	Що утворюється	Гаданий склад утвореної сполуки
$\text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Ba}^{++}$. . .	Білий осад	Гідрати пероксидів (Сміт)
Ni^{++}	Зелений осад	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
Co^{++}	Чорний осад	$\text{Co}(\text{OH})_3$
Al^{+++}	Розчин	NaAlO_2
Cr^{+++}	Розчин	Na_2CrO_4
$\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}$	Бурий осад	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
Mn^{++}	Темнобурий осад	$\text{MnO}(\text{OH})_2$
V^{+++}	Жовто-бурий осад	$\text{V}(\text{O}(\text{OH}))_2; \text{V}(\text{O}_2)(\text{OH})$ (Тредвелл)
Hg^{++}	Темносірий осад	"
$\text{Cd}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{Zn}^{++}$. . .	Білий осад	$\text{MeO}_2 \cdot \text{Me}(\text{OH})_2^2$
Cu^{++}	Темнобрунатний осад	CuO
Pb^{++}	Розчин	Na_2PbO_2
$\text{As}^{+++}, \text{As}^{++++}$	Розчин	Сіль кислоти
$\text{Sb}^{+++}, \text{Sb}^{++++}$	Розчин	"
$\text{Sn}^{++}, \text{Sn}^{++++}$	Розчин	Натрій-станат
Ag^+	Бурий осад	Ag_2O
Hg^+	Чорний осад	Hg_2O

Частина катіонів осідає також, як і манган, частина залишається в розчині.

В дальших спробах розчини, що містили паристі суміші мангану та одного з зазначених катіонів, а також суміш усіх катіонів обробляли надвишком луку з кількома краплями 3%-ного водень-пероксиду, нагрівали з кип'ятінням протягом коло одної хвилини; до частини відфільтрованого та промитого осаду додавали один-два *мл* 10%-ної HNO_3 або 2-н H_2SO_4 .

В усіх сумішах, де був манганII-йон реакція дала позитивний результат. Таким чином доведено можливість без поділу відкривати манганII-йон при наявності таких катіонів: амонію, калію, натрію, магнезю, кальцію, стронцію, барію, кобальту, нікелю, заліза (II) та (III), алюмінію, хрому, цинку, міді, бісмуту, меркурію (II) та (I), срібла, оліва, кадмію, арсену (III) та (V), стибію (III) та (V), цини (II) та (IV).

¹ Жовтий осад Hg_2O , одержуваний при реакції між Hg^{++} та лугом, перетворюється після додачі H_2O_2 на темносірий осад (з нагріванням одразу, без нагрівання поволі, спочатку темне верхній шар осаду, що стікається з рідиною; при цьому спостерігається виділення бульбашок газу). Є припущення, що Hg_2O оксидує H_2O_2 за реакцією:



В літературі вказано на склад осаду, одержуваного під впливом на Hg^{++} луку з H_2O_2 , автор не знаходив.

² Ж. Р. Ф. Х. О., 22, 171 (1890). Стаття В. Курілова: „Действие перекиси водорода на гидраты окисей Cd, Zn и Mg“.

Техніка виконання дробної реакції така. До невеликого об'єму (коло 1 мл) суміші в пробірці додати надвишок розчину щого лугу та кілька крапель 3%-ного водень-пероксиду і кип'ятити коло 1 хвилини. Одержаний осад одфільтрувати крізь аперовий фільтр і промити кілька разів водою; частину осаду на паличку скляної палички перенести в пробірку, додати туди рохи оливо-IV-оксиду та 2—3 мл 10%-ної нітратової або 2-л ульфатової кислоти, кип'ятити і дати осадові встоятися.

Час потрібний на виконання дробної реакції 5—10 хвилин.

Надійшло до редакції
8/III 1933 р.

17
Σ
7

ПЕРЕТВОРЕННЯ ХЕМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Т. І. Єфременко

Назвичайні відкриття двох останніх років, особливо Кроффта та Волтона, що дали нові методи руйнування атомних ядер; знаходження ізотопів у таких, всім відомих, елементів як Н, О, С, N; відкриття нейтронів—усе це дає можливість, як то кажуть, зробити переоцінку цінностей.

Коли звернути увагу на збагачення таблиці ізотопів ново-відкритими ізотопами, то мимоволі виникає думка про можливість остаточного її заповнення в майбутньому, що, звичайно, залежить від знаходження нових, точніших способів дослідження ізотопів, або від удосконалення вже випробуваних старих.

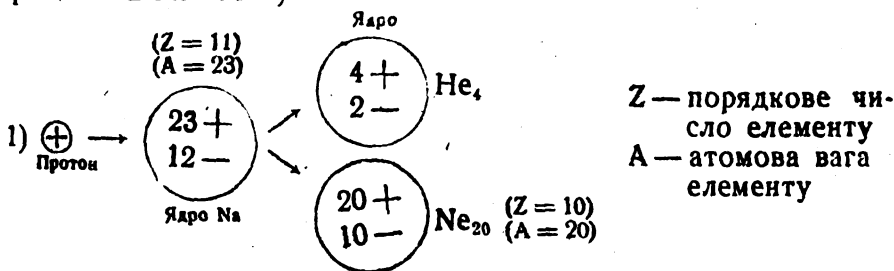
Справді бо, склавши таблицю ізотопів, уже й тепер легко можна помітити, надто в першій її половині, майже цілковиту її безперервність, бо, зростаючи своїми атомовими вагами, ізотопи елементів ідуть один за одним, лише зрідка залишаючи клітки цієї таблиці незаповненими. Зважаючи на велику кількість ізотопів у деяких хемічних елементів, що доходить до одинадцяти, кількості навіть більшої, ніж цього потребує таблиця для її безперервності, ми маємо рацію сподіватися на відкриття ізотопів і в таких елементів, що вперто приховують свої ізотопи, як от He, F та інші застарілі одинці. Немає щодо цього ніяких підстав вважати їх назавжди за одиничні, а буде далеко вірніше вважати ці елементи за тимчасово такі. Не забуваючи істини, яка полягає в тому, що факти, яких потребує логіка, далеко не завжди є в той же час і факти дійсності, ми все ж таки беремо на себе деяку сміливість вважати існування ізотопів і в інших елементів за дійсність, поки ще не потверджену та не зафіксовану безпосереднім їх відкриттям.

На підставі деяких міркувань ми можемо прийти до згаданого оце висновку про існування поки що ще не відкритих ізотопів. А знайти ізотоп гелію було б надзвичайно важливо та ефектно в розумінні можливості не вважати за обов'язковий так званий дефект маси, що має місце в процесі утворення ядра атома гелію та в радіоактивних процесах і що спирається на відому формулу Ейнштейна, яка доводить цілковиту тотожність матерії та енергії.

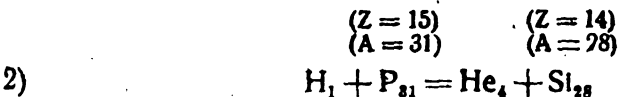
Заповнення порожніх кліток таблиці Менделєєва можна вважати тепер за закінчене. Порядкові числа її елементів уже

не становлять, так би мовити, пустих ярличків, навіть у таких чисел, як 85 та 87; ми вже можемо помістити під ними, спираючись на останнє відкриття Елссена, символи Wa і Am^1 —першого під елементом цезій (Cs) і другого під йодом (J). Відкриття цих елементів являє чимале досягнення і до того ж останнє в цій царині, коли не рахувати проблематичного 93. Навпаки робота в царині відкриття ізоотопів ще не закінчена, але як можна бачити з таблиці, наведеної в статті акад. А. Ф. Йоффе², заповнення її йде швидкими темпами.

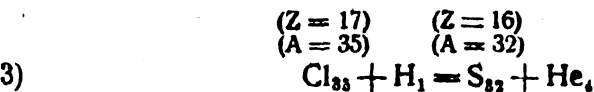
Продовжуючи, звичайно лише теоретично, розвиток ідеї перетворення хемічних елементів (ізоотопів), досить уже обгрунтованої експериментальними даними Чедвіка, Жоліо-Кюрі, а також наших учених (фіз.-техн. лабор. у Харкові, Ленінграді), ми можемо вивести багато інших можливих перетворень, що з них я наведу лише найпростіші, потрібні для виводу формули перетворення хемічних елементів. Почнемо з ядра атома натрію (Na), що не піддається покищо практичному перетворенню. Схема цього перетворення матиме такий вигляд (за методом Кокрофта та Волтона):



Згідно з здійсненими вже спробами над перетворенням інших елементів та загальним напрямком процесу руйнування ядер ізоотопних атомів, дана схема вказує на результат перетворення Na_{23} в He_4 і ізоотоп Ne_{20} . Далі, спростивши схему, перейдемо до другого зразка, напр., до фосфору, діючи на його ядро також швидкими протонами (H_1); результат руйнування має бути аналогічний з попереднім, а саме:



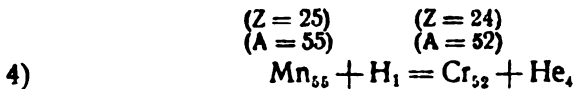
В результаті маємо утворений ізоотоп Si_{28} .
 Взявши ізоотоп Cl_{35} , матимемо:



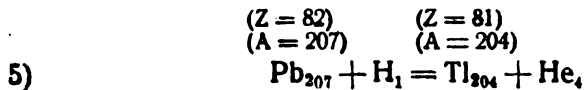
¹ Віргіній і Алабамін.

² Журнал „Сорена“, вип. 6.

Коли взяти також під удар протону ізотоп мангану Mn_{55} , то матимемо:



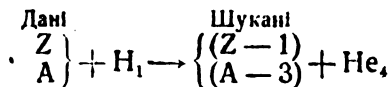
За аналогією з попередніми елемент Mn_{55} має дати ізотоп Cr_{52} . Взнявши, нарешті, ще п'ятий приклад, ми зможемо вже мати уявлення щодо загальної закономірності цих процесів:



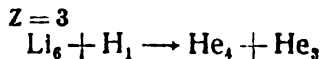
З наявного ізотопу Pb_{207} має вийти невідомий нам іще ізотоп Tl_{204} (його нема і в таблиці Й о ф ф с - Г а м о в а).

Зіставляючи дані цих рівнянь, легко помітити закономірність, яку можна формулювати так:

Коли порядкове число вихідного елементу позначити літерою Z , а його атомову вагу літерою A , то похідний від нього елемент, що виходить в процесі перетворення, матиме порядкове число $(Z-1)$, а його атомова вага матиме вираз $(A-3)$. Таким чином, ми дістанемо загальну формулу перетворення хемічних елементів:



Звичайно, ми можемо обійтися в усіх окремих випадках перетворень і без даної простої формули, але все ж таки вона може мати деяке значення, як і всяка математична формула. Напр., підставивши числові значення в цю формулу, взявши за вихідний елемент ізотоп Li_6 , ми дістанемо два ізотопи: He_4 і He_3 :



Звідси виходить важливий для дальшого висновок: наш елемент гелій, так само як і багато інших елементів, становить суміш двох ізотопів: He_4 і He_3 .

Отже, коли припустити, що метод Кокрофта та Волтона буде застосований до літію, то він, будучи сумішшю ізотопів Li_6 і Li_7 , має дати, в результаті перетворення, також суміш ізотопів He_4 і He_3 . Але, зважаючи на малий процентний вміст у літії ізотопу Li_6 (6%), а тому й малий вміст в утвореній суміші ізотопу He_3 (2,9%), — цілком зрозуміло буде, що важко викрити його в суміші з He_4 . Крім цього, є ще інші причини важкості його відкриття взагалі, про що я скажу трохи далі:

а покищо звернімося до нашої формули та надамо їй трохи іншого вигляду:

$$\begin{array}{c} \text{Шукані} \\ (Z + 1) \\ (A + 3) \end{array} + (H_1) \leftarrow \begin{array}{c} \text{Дані} \\ (Z) \\ (A) \end{array} + (He_1)$$

Ця формула трохи спрощує підшукування вихідного ізотопу для одержання потрібного похідного ізотопу; тут невідомий елемент становить похідний (шуканий) ізотоп під виразами $(Z + 1)$ і $(A + 3)$, і навпаки, за вихідний береться відомий ізотоп з Z і A (даніми).

Уявімо, що треба знайти потрібний елемент для перетворення його на золото; золото має: $Z = 79$ і $A = 197$. Підставляючи ці дані в праву половину цієї формули, а також у ліву, ми знайдемо порядкове число потрібного елемента (ізотопу) та його атомову вагу:

$$\text{Дано: } \begin{array}{c} \text{Au} \\ (Z + 79) \\ (A + 197) \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{Шукані} \\ (79 + 1) \\ (197 + 3) \end{array} \right\} + (H_1) \leftarrow \begin{array}{c} \text{Дані} \\ 79 \\ 197 \end{array} + (He_1)$$

Матимемо: $Z = 80$; $A = 200$. Звернувшись до таблиці ізотопів, можемо легко відшукати відповідь; вона буде: Hg_{200} , тобто потрібним вихідним елементом для одержання золота буде ізотоп ртуті Hg_{200} . Це алхімічне завдання показує дивовижну аналогію у виборі вихідного елемента нами та алхіміками. Не висловлюючи своїх міркувань щодо причин, які спонукали стародавніх алхіміків опинитися саме на ртуті для одержання золота, можна лише відзначити надзвичайну їхню кметливість і, безперечно, величезний досвід у цій справі. Вони працювали марно, здебільшого заради інтересів своїх феодалів. Наші ж радянські фізико-хіміки, озброєні діалектикою та сучасними глибокими знаннями, знайдуть, ми сподіваємося, довершеніший технічний метод одержання цього металу на користь нашому пролетарському Союзові.

Нарешті, торкнувшись трохи докладніше питання про ізотоп He_3 , я наведу деякі міркування і з питання про виникнення внутрішньої атомової енергії, зв'язаної з дефектом маси.

Початковими опорними пунктами нашого твердження про існування ізотопу гелію — He_3 (а мабуть і у всіх елементів) були, як я вже згадував, складена мною таблиця ізотопів¹, а також відкриття нових ізотопів: C_{12} та C_{13} ; N_{14} та N_{15} ; O_{16} , O_{17} та O_{18} . Трохи пізніше мої припущення щодо існування деяких інших ізотопів справилися після мого ознайомлення з новою таблицею ізотопів, що її наводить акад. Йоффе. До цього треба додати і колись висловлену Резефордом думку про можливість складу ядра кисневого атома з ядра He_4 та з чотирьох ядер

¹ Складаючи таблицю, я керувався таблицею 1930 року.

ізоотопу He_3 . Припустивши ж існування покищо ще не відкритого ізоотопу He_3 , ми, безперечно, маємо визнати, як висновок звідси, що елемент гелій це суміш ізоотопів He_4 та He_3 ; виходячи ж з твердо вже визначеної його атомової ваги 4,002, легко обчислити і процентний склад цієї суміші: в ній має бути присутнім He_4 кількістю 97,1%, а He_3 кількістю 2,9%.

Але незрівняно важливішим висновком з визнаної нами ізоотопності гелію буде таке твердження: коли визнати існування ізоотопу He_3 , то позірна втрата 0,03 маси ядра гелію під час його утворення з чотирьох ядер атомів водню дістає дуже просте пояснення: наслідком увиходження до складу суміші ізоотопу He_3 має статися зниження атомової ваги самого елементу гелію на 0,03 (0,0292), і атомова його вага відповідає 4,002 замість 4,0312 ($1,0078 \times 4$), вірної лише для утворення одного ізоотопу — елементу гелію He_4 . А тоді, звичайно, усувається в цій випадку і „дефект маси“, і буде також зайвим пояснювати тут цей дефект втратою маси (0,03) з переходом її цілком в енергію, що дорівнює $7 \cdot 10^{11}$ калорій на грам-атом, обчислену на підставі формули Ейнштейна $m = \frac{E}{C^2}$. Звичайно, за-

перечення дефекту маси в цій випадку, тобто під час утворення ядра гелію з 4 протонів (та двох електронів) є не що інше, як логічна дилема, і побудована вона на припущенні існування ізоотопу He_3 , на засновку, можливо що й дуже хиткому. Дилема ця, безперечно, винятково серйозна. Спішу застерегти, що тотожності між масою та енергією, доведеної Ейнштейном, ніхто тепер не заперечує; питання тут лише в, так би мовити, „єдності“ пояснення факту зменшення маси атома гелію під час його утворення за допомогою дефекту маси та перетворення останньої в енергію. Лише в дуже небагатьох фізиків прохлюється деякий сумнів щодо можливості такого перетворення.

Але звернімося до поставленого завдання і піддамо критиці наше припущення щодо існування ізоотопу He_3 , що так легко усуває дефект маси.

Не надаючи значення вищенаведеної нами формулі перетворення елементів та виведеному з неї випадковій утворення He_3 з Li_6 , але маючи на увазі лише решту вищенаведених даних (про знаходження нових ізоотопів), ми вже не маємо рації вважати існування ізоотопу гелію за необгрунтоване, а лише за побудоване на хиткім засновку. Але, подивімось, наскільки він хиткий. Щоб розв'язати це питання, висуємо факти, які суперечать існуванню цього проблематичного ізоотопу He_3 . Найсерйозніші з них такі:

- 1) Самий факт незнаходження цього ізоотопу до останнього часу.
- 2) Великий процентний вміст його (2,9%)¹.

¹ За нашим обчисленням.

3) Виділення величезної енергії як при радіоактивних процентах, так і при штучному розкладі атомів під час утворення елементу гелію.

Проаналізуємо ці три головні пункти заперечень.

Висунутий перший пункт, безумовно, недостатній. Він реальний лише для нашого часу, бо факт незнаходження до цього часу ізотопу He_3 сам по собі ще не може правити за доказ того, що цей ізотоп, взагалі, не існує. Адже, до цього часу вважалося, що не існує і ізотопів елементів С, N, H, Cl (Cl_{37}) і навіть кисню; їх відкрили завдяки вдосконаленню маспектрографа та пильнішим дослідженням. Крім цього, треба взяти до уваги виняткові хемічні та фізичні властивості самого гелію: інертність, винятково низьку критичну температуру тощо. Цілком припустимо, що його ізотоп характеризується ще більшою мірою такими ж самими властивостями.

Другий пункт серйозніший, бо тут постає питання: чи можливе виявлення ізотопу He_3 , що існує в такій великій процентній кількості (2,9%), тоді як уже відкрито ізотопи H_2 в кількості навіть 0,02%, O_{17} в кількості 0,03%. Але й це заперечення відпадає, коли звернутися до таблиці (Йоффе-Гамова); з неї ми побачимо, що лише останнім часом відкрито ізотопи, хоч і з дуже великими процентними даними, — напр., елемент хром тепер треба вважати за суміш з кількох ізотопів: Cr_{50} (4,9%), Cr_{54} (3,1%), Cr_{58} (10,4%)¹. У менше відомих елементів процентний вміст ізотопів (нововідкритих) доходить 25% (Os_{190}). Усе це говорить про те, що великий процент невідкритого ще ізотопу аж ніяк не може правити за доказ того, що цей ізотоп не існує.

Щоб уникнути небажаного збільшення даної статті, ми лише злегка торкнемося тут третього пункту, найпосутнішого і майже незаперечного. Справді бо, відкидаючи дефект маси з перетворенням її в енергію, ми ніби не зможемо вже тоді пояснити виникнення цієї величезної кількості енергії під час розпаду атомів радіоактивних елементів, а також під час утворення штучних вибухів атомів та під час утворення ядер гелію.

Питання це можна буде остаточно розв'язати лише в майбутньому, після цілого ряду широких та глибоких експериментів. Скажемо тепер лише, що й воно не є непорушне. Фізико-хеміки багато приділили уваги енергії ядер атомів, майже ігноруючи енергію електронних оболонок. Відомо, напр., що швидкість руху одного найближчого до ядра планетарного електрона урану дорівнює 0,007 швидкості світла, тобто 2100 км/сек. 92 планетарних електрона урану обертаються з різними швидкостями; і коли припустити, що з причин радіоактивного порядку будуть скинуті з своїх орбіт 91 електрон, то швидкість, залишеного на своїй першій орбіті електрона збільшиться і дорівнюватиме вже 0,671, або 67%, швидкості світла, що становитиме 200.000 км/сек.

¹ Позначено лише ізотопи з великою атомовою вагою.

Падіння електрона на нижчу орбіту також призводить до випромінювання енергії. Коли ж розглядати радіоактивний процес або штучне перетворення елементів, як радикальні катастрофи його атомів, за первісну причину яких можна вважати зрушення їхніх ядер, то не зважати на виділену при цьому енергію не можна. Сума ж енергії від перегрупування протонів ядра та від падіння електронів на нього буде, можливо, достатня, щоб розщепити саме ядро і викинути з нього ядро гелію з величезною швидкістю. Однак, повторюємо, щоб довести можливість штучного та радіоактивного розпаду атомів без дефектів маси, треба ще мати результати багатьох експериментів.

Резюме

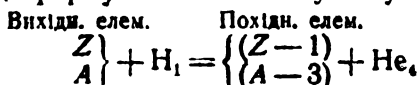
1. Виходячи з відкриття останнього часу в царині ізотопів та з поступінного заповнення таблиці ізотопів, можна прийти до висновку про існування останніх у всіх хемічних елементів; відкриття цих ізотопів справа лише майбутнього.

2. Існування ще не знайденого ізотопу He_2 є конечний висновок, як прийняти попереднє твердження; мають існувати He_1 (97,1%) і He_2 (2,9%).

3. Якщо прийняти друге твердження, то це дає можливість вважати за не єдине пояснення утворення атома елементу гелію з обов'язковою втратою ним маси (0,03) та перетворенням її в енергію за формулою Ейнштейна $m = \frac{E}{c^2}$.

4. Попередній висновок поширюється і на аналогічні процеси штучного перетворення елементів, а також і на процеси радіоактивного характеру.

5. Коли узагальнити всі випадки штучного перетворення хемічних елементів на підставі експериментальних даних, добутих за методом Кокрофта та Волтона, то виявляється така закономірність: коли порядкове число і атомову вагу вихідного елементу (ізоотопу) взяти відповідно за Z і A , то одержуваний у процесі штучного перетворення новий похідний елемент (ізоотоп) матиме порядкове число $(Z-1)$, а його атомова вага матиме вираз $(A-3)$; це формулювання закону набуває вигляду рівняння:



Одержання ізотопу He_2 з ізотопу Li_6 становить окремий випадок розв'язання цього рівняння.

Наприкінці відзначимо, що стаття наша має звичайно теоретичний характер, і тут до речі згадати Ленінові слова: „Теорія без практики безгрунтовна; практика ж без теорії сліпа“.

Наші ж теоретичні висновки мають за свій ґрунт експериментальні дані останнього часу.

Надійшло до редакції
17/III 1933 р.

DIE UMWANDLUNG DER CHEMISCHEN ELEMENTE.

T. I. JEFREMENKO.

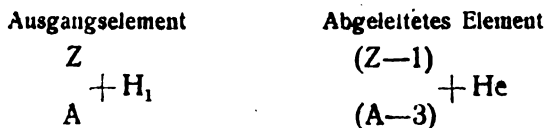
1. Von den in letzter Zeit gemachten Entdeckungen auf dem Gebiete der Isotopen und der allmählichen Ergänzung der Isotopentabelle ausgehend, kann man zu der Schlussfolgerung kommen, dass die Isotopen bei allen chemischen Elementen vorhanden sind; die Entdeckung dieser Isotopen ist nur eine Frage der Zeit.

2. Das Vorhandensein des noch nicht gefundenen Isotopen He_3 ist eine zwangsläufige Schlussfolgerung aus dem oben angeführten Grundsatz: es müssen existieren He_4 (97,1%) und He_3 (2,9%).

3. Als Folgerung aus dem zweiten Grundsatz ergibt sich die Möglichkeit die Erklärung über die Atombildung des Heliumelementes mit unbedingtem Verlust seiner Masse (0,03) und unter Verwandlung in Energie nach der Formel von Einstein, als nicht einzige anzunehmen.

4. Diese Folgerung erstreckt sich auch auf analogische Prozesse bei der künstlichen Verwandlung der Elemente sowie auch auf Prozesse radioaktiven Charakters.

5. Wenn alle Fälle der künstlichen Umwandlung chemischer Elemente auf Grund von Versuchsergebnissen, die nach dem Verfahren von Cokroft und Walton erhalten sind, verallgemeinert werden, tritt folgende Gesetzmässigkeit zu Tage: wenn die Reihenummer und das Atomgewicht des Ausgangselementes (Isotop) entsprechend als Z und A bezeichnet werden, so wird das durch den künstlichen Umwandlungsprozess erhaltene neue abgeleitete Element (Isotop) die Reihenummer $Z-1$ haben und sein Atomgewicht erhält den Wert $A-3$; dieses Gesetz kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Das Erhalten des Isotops He_3 aus dem Isotop Li_6 ist ein Spezialfall der Lösung obiger Gleichung.

Zum Schluss heben wir hervor, dass unsere Arbeit natürlich nur rein theoretischen Charakter trägt, und gedenken wir dabei der Worte Lenins: „Ohne Praxis ist die Theorie unbegründet, die Praxis aber ohne Theorie ist blind“.

Unsere theoretischen Ausführungen sind durch die Versuchsergebnisse begründet.

НОВИЙ МЕТОД ДРОБНОГО ВІДКРИТТЯ ЦИНКУ

Л. М. Кульберг

(З Київського фіз.-хем.-мат. інституту).

Як ми вже показували¹, з властивості подвійної цинко-кобальтової солі меркуротіоціанатової кислоти під час виділення адсорбуватися цинк-меркуротіоціанатом, можливо скористатися для якісного виявлення наймінімальніших кількостей кобальту. Користуючись з аналогічного методу, здавалося можливим зробити також і метод відкриття цинку.

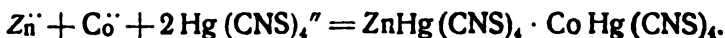
Амоній-меркуротіоціанат, що утворюється взаємодією солей двовалентного меркурю з надвишком амоній-тіоціанату:



реагуючи з цинковою сіллю, виділяє малорозчинний у воді білий осад цинк-меркуротіоціанату:



Коли ж у розчині є одночасно з цинком також і йони двовалентного кобальту, тоді виділяється кольорова цинкокобальтова сіль темноблакитного кольору:



Ця остання під час виділення здатна адсорбуватися на цинк-меркуротіоціанаті, забарвлюючи його інтенсивним блакитним кольором.

Отож, коли на цинкову сіль вплинути, при наявності слідів кобальту, амоній-меркуротіоціанатом, то цинк виявиться у вигляді блакитного об'ємистого осаду.

Розчин амоній-меркуротіоціанату, що править за реактив, готують розчиняючи сублімат, до насичення в концентрованому розчині амоній-роданіду, і далі розчиняючи осад, що випадає після охолодження розчину, в насиченому розчині $\text{NH}_4 \text{CNS}$.

Реакцію провадять так: до спробного на цинк легкокислого розчину додають 3 або 4 краплі розведеного розчину кобальтп-

¹ Л. Кульберг. „Журнал Общей Химии“ (друкується).

² Концентрація кобальтової солі повинна бути така, щоб п'ять крапель розчину в суміші з 10 см³ води давали з реактивом лише виразно рожевий розцвіт, але ж ні в якому разі не утворювали осаду.

сульфату або кобальтІІ-ацетату і 0,5 см³ реактиву. Реакцію виконують у звичайних умовах, сильно струшуючи пробівку. Тоді випадає блакитний осад.

Не важко зрозуміти, що за поданою оце схемою реакція піде лише, коли є відносно значні кількості цинку¹. В противному разі лише виділиться подвійна цинкокобальтова сіль². Користуючись з такого методу, вдається ще виявити $1,5 \cdot 10^{-8}$ г цинку в см³ спробного розчину³, спостерігаючи блакитну опалесценцію спробної рідини. Таким способом можна безпосередньо виявити цинк при наявності (навіть чималих кількостей) солей амонію, магнезійу, кальцію, барію, стронцію, алюмінію, мангану, оліва, срібла, двовалентного ртутію, чотиривалентної цини, три- та п'ятивалентного арсену і стибію⁴. А також за наявності невеликих кількостей кобальту, ніклю та хрому.

Коли ж у випробуваному на цинк розчині є солі заліза⁵, то спочатку додають деякий надвишок натрій-флуориду, який перешкоджає перебігові реакції між залізоІІІ-йонном та роданід-йонном, тобто усуває утворення криваво-червоного залізоІІІ-роданіду, а тоді вже додають розчину солі кобальту та реактиву.

Коли поряд з цинком є солі ртутіІ-оксиду, то їх спочатку переводять у малорозчинну каломель, додаючи розчину амоній-хлориду, і не відфільтровуючи осаду, що випадає, провадять як звичайно подану оце спробу на наявність цинку.

При наявності солей двовалентної цини додають до спробного розчину деякий надвишок розчину сублімату, при чому йон двовалентної цини відновлює сублімат до каломелю, а сам переходить у Sn^{IV}, який уже реакції не заважає. Тоді провадять випробування на наявність цинку. Треба зауважити, що цинкокобальт-меркуротіоціанат має властивість розчинятися в розчинах солей лужних металів, отже при наявності відносно значних кількостей останніх виконання реакції трохи відмінюється; до сильно закисленого ацетатом кислотою розчину додають 3—5 крапель розчину кобальтІІ-ацетату і 2—3 см³ реактиву. Таким способом вдається виявити навіть сліди Zn^{II} при наявності переважних кількостей лужних металів.

Відкриваючи ж цинк при наявності інших катіонів або ж з невідомої суміші, вдаються до такого методу: до гарячого, випробуваного на цинк, розчину додають невеликий надвишок розчину NaOH⁶. Тоді цинк у вигляді цинкату, алюміній—алюмінату, оливо—плумбіту, цина—станату та станіту і, нарешті, метали першої аналітичної групи, лужні солі арсенатової та арсенітової кислоти

¹ Тобто, коли цинку відносно більше, ніж уведеного в реакцію кобальту.

² Цим і пояснюється менша чутливість цієї реакції проти реакції на кобальт.

³ 0,15 мг. Zn у л.

⁴ А також при наявності молібдену, ванадію, вольфраму, церію та берилію.

⁵ Тоді Fe^{III} переводять у Fe^{II}. Напр., кип'ятять з кількома краплями концентрованої HNO₃. Після оксидації рідину нейтралізують NH₄OH і закислюють CH₃COOH.

⁶ З таким розрахунком, щоб цинк перейшов у цинкат.

залишаться в розчині, решта ж катіонів передають в осад¹. Розчин відфільтровують від осаду, нейтралізують до сильно-кислої реакції ацетатною кислотою², додають 3—5 крапель кобальт-ацетату і 1—2 см³ реактиву, сильно струшують і, коли є цинк, спостерігають випадання блакитного осаду.

Висновки

1. Знайдено новий метод виявляти цинк дробним способом при наявності всіх катіонів звичайного аналізу.
2. Метод побудовано на адсорбції поверхнею цинк-меркуротіоціанату, цинккобальт-меркуротіоціанату.
3. Метод дуже чутливий.
4. Виконання методу просте.
5. Хронометраж 10 хвилин.

Кінчаючи роботу, вважаю за свій приємний обов'язок скласти подяку професорові А. П. Семенову за цінні вказівки в роботі.

Надійшло до редакції
4/IV 1933 р

EIN NEUES VERFAHREN ZUR FESTSTELLUNG VON ZINK DURCH ZERKLEINERUNG

L. M. KUHMBERG

1. Ein neues Verfahren ist gefunden worden um das Vorhandensein von Zink auf dem Zerkleinerungswege in Gegenwart aller Kationen der gewöhnlichen Analyse festzustellen.
2. Das Verfahren basiert auf der Oberflächenabsorption des Quecksilber-Rhodan-Zinkes und Quecksilber-Rhodan-Zinkkobaltes.
3. Das Verfahren ist sehr empfindlich.
4. Das Verfahren kann auf einfache Weise ausgeführt werden.
5. Chronometrage — 10 Minuten.

¹ При наявності великих кількостей хрому розчин трохи розводять водою і кип'ятять 2—3 хвилини, при цьому $\text{Cr}(\text{ONa})_3$ гідролізує і виділяє $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Однак, тоді може частково перейти в розчин Co у вигляді $\text{Co}(\text{ONa})_2$, що є ніяк дальшому випробуванню на цинк не заважає.

² Якщо первісний розчин містив оливо, то випадає білий осад $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Коли в розчині є S_n^{2-} , додають 2—3 см³ розчину HgCl_2 .

НОВЫЙ СЛУЧАЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ АСИММЕТРИИ.

(К вопросу о стереохимии бензола)

А. Семенцов.

(Предварительное сообщение из лаборатории Киевского физ.-хим.-мат. института).

Стабильность бензольного ядра, очевидно, связана с числом углеродных атомов, входящих в него, так как аналогичное соединение с восемью атомами неустойчиво.

Для решения вопроса о причине этой стабильности очень важно знать пространственное расположение этих атомов.

Число пространственных формул бензола очень велико, но все их можно свести к трем типам, так как шесть точек можно расположить равномерно в пространстве только тремя способами: по углам шестиугольника, по углам октаэдра и по углам трехгранной призмы.

Вопрос о том, которой из этих моделей отвечает строение бензола, может быть решен исследованием стереоизомерии производных бензола.

При плоской модели оптическая изомерия невозможна ни при каком замещении, так как плоскость шестиугольника является плоскостью симметрии молекулы.

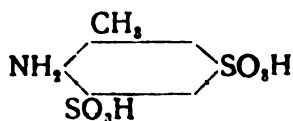
При октаэдрической модели оптическая изомерия возможна у трехзамещенных при трех разных заместителях в случае их расположения 1, 2, 3, или 1, 3, 5, так как при этом все три заместителя стоят по углам одной грани и, таким образом, через них нельзя провести плоскость симметрии, что вполне возможно при положении 1, 2, 4, когда все заместители стоят по углам диагональной плоскости, проходящей через центр октаэдра.

Призматическая модель позволяет предвидеть оптическую изомерию для орто- и мета-двухзамещенных и для всех трехзамещенных, при разных заместителях.

Оптическая изомерия у моноциклических ароматических соединений, не содержащих асимметрического углерода, никогда, до сих пор, не наблюдалась. Это можно объяснить или тем, что молекула бензола плоска, или же тем, что при октаэдрической или призматической форме молекулы легко происходит перегибание молекулы, вызывающее рацемизацию.

Чтобы устранить возможность перегибания мы предприняли исследование таких производных, у которых в пара-положении находятся группы NH_2 и SO_3H , образующие внутреннюю соль. В таком случае, вследствие возникновения на обоих концах молекулы противоположных зарядов, в результате их взаимного притяжения, положение атомов в молекуле фиксируется.

Для расщепления на оптические изомеры была взята толундин-дисульфо-кислота.



При действии хлороформенного почти насыщенного раствора стрихнина на спиртовой раствор кислоты (0,5 моля на 1 моль) выпала нерастворимая соль.

Избыток кислоты осаждался прибавлением ледяной уксусной кислоты и эфира на холоду¹. Полученная кислота в 10% спиртовом растворе показала в трубке в 10 см вращение 1° Вентцке ($0,35^\circ$) вправо, что превышает чувствительность прибора в 10 раз.

Такое малое вращение объясняется, очевидно, недостаточным расщеплением, что вполне понятно, если принять во внимание необычайно малую растворимость стрихниновой соли сульфокислоты, а, следовательно, и малую разницу в растворимости обеих диастереомерных солей.

Бруциновая соль еще менее растворима и потому совсем не дает расщепления. Хининовая соль сульфокислоты не кристаллизуется. Попытки увеличить степень расщепления кристаллизацией стрихниновой и бруциновой солей пока не увенчались успехами по той причине, что не удалось найти подходящего растворителя. Выделение из бруциновой соли антипода кислоты дало пока продукт с левым вращением, лежащим в пределах возможной ошибки опыта. Отсутствие других алкалоидов препятствует попыткам более полного расщепления.

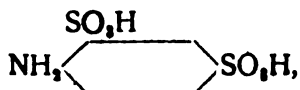
Если вместо описанного метода выделения кислоты из маточного раствора от осаждения стрихниновой соли прибегнуть к выпариванию, то получается недейтельное вещество, очевидно, вследствие рацемизации при нагревании.

Исследуемый раствор не давал реакции на стрихнин с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и серной кислотой, кроме того стрихниновая соль исследуемой кислоты настолько мало растворима, что ее насыщенный раствор в трубке в 20 см не показывает на том же приборе сколько-нибудь заметного вращения. А так как, кроме стрихниновой соли, никаких других оптически деятельных веществ не могло быть примешано к исследуемому раствору, то можно считать доказанным, что толундин-дисульфо-кислота может быть рас-

¹ Метод Рида и Райда, Soc., 2398 (1926).

щеплена на оптические изомеры, а следовательно ее молекула не является плоской.

Для решения вопроса об октаэдрической или призматической форме ее молекулы необходимо выяснить—обладает ли асимметрией молекула с меньшим числом заместителей, например, анилин-дисульфо-кислота:



которая при призматической форме должна быть оптически деятельна, а при октаэдрической—нет.

Исследование продолжается, как в направлении получения чистых стереоизомеров толуидин-сульфо-кислоты, так и в направлении расщепления анилин-сульфо-кислоты.

В заключение выражаю благодарность Всесоюзному и Украинскому Комитетам химизации народного хозяйства за ассигнование средств, за предоставление мне алкалоидов и некоторых других препаратов, а также студентам Л. Кульбергу и Ю. Семенцову за помощь в работе.

Надійшло до редакції
7/IV 1933 р.

О СКОРОСТИ И ПРЕДЕЛЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ БЕНЗАНИЛИДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И АНИЛИНА

Е. С. Хотинский, Б. З. Амятин и И. З. Хаскес

(Научно-исследовательский институт химии. Лаборатория органической химии
Физ.-Хим.-Мат. института)

Н. Меншуткин, изучая влияние нагревания на аммонийные соли органических кислот, пришел к заключению, что процесс образования амидов и анилидов аналогичен процессу образования сложных эфиров, который был исследован Бертелло, Пеан-де-Сен-Жиль'ем и им самим.

В результате этих исследований Меншуткиным было установлено, что: 1) при повышении температуры скорость и предел реакции образования амидов увеличивается¹, 2) предел реакции образования ацетанилида при повышении температуры уменьшается² и 3) в то время как кислоты с первичным карбоксилем, как например, уксусная или фенилуксусная, амидируются с значительной скоростью, скорость амидирования ароматических кислот с третичным карбоксилем, например, бензойной, — ничтожна³.

Так как Меншуткиным было исследовано образование нескольких амидов и всего одного анилида и при том анилида кислоты с первичным карбоксилем — ацетанилида, очевидно, исследование это нельзя считать законченным; если возможно, хотя бы на одном примере, провести сравнение между процессами образования амида и анилида кислоты с первичным карбоксилем (ацетамид и ацетанилид), нет никаких данных для проведения такой же параллели между процессами образования амида и анилида кислоты с третичным карбоксилем.

Между тем, как общее правило, анилиды образуются легче амидов и потому есть основание думать, что и у кислот с третичным карбоксилем, скорость амидирования которых совершенно ничтожна, можно обнаружить и измерить заметную скорость образования анилидов.

¹ Ж. Р. Ф. Х. О., XVI, 201 (1884)

² Ж. Р. Ф. Х. О., XVI, 202 (1884)

³ Ж. Р. Ф. Х. О., XIV, 273 (1882)

Так, например, Вебб получил бензанилид с выходом 80—84%, нагревая анилин с бензойной кислотой¹. Басков, изучая электропроводность и диаграммы состояния систем, образованных бензойной кислотой с анилином и толуидином, сделал попытку определить скорость образования бензанилида при температурах 100°, 125° и 155°. Но в работе Баскова имеется очень небольшое количество определений, методика выполнения не указана и выводы не являются достаточно обоснованными.

Ввиду этого мы избрали объектом нашего исследования процесс образования бензанилида из бензойной кислоты и анилина, чтобы можно было сравнить с одной стороны процессы образования бензанилида и бензамида, то есть амида и анилида кислоты с третичным карбоксилем, а с другой стороны процессы образования ацетанилида и бензанилида, то есть анилидов кислот с первичным и третичным карбоксилем.

Чтобы наши результаты оказались сравнимыми с результатами Меншуткина, мы старались соблюдать те же условия, как и в его опытах: нагревание производилось при температурах 155° и 212°; мы пользовались термостатом, наполненным вазелиновым маслом с электрическим нагреванием: температура регулировалась автоматическим ртутным регулятором. Колебания температуры были незначительными и в редких случаях достигали $\pm 2^\circ$, что, принимая во внимание температуры 155° и 212°, а также продолжительность опытов, большого значения не имеет.

Реакция изучалась в молекулярных соотношениях, при чем обращалось внимание на однородность нагреваемого продукта.

Для контроля правильности составления смеси кислоты и анилина, Меншуткиным был введен так называемый фактор реакции, то есть отношение количества взятой кислоты к количеству всей смеси. Очевидно, в нашем случае этот фактор должен быть равен:

$$\frac{C_6H_5COOH}{C_6H_5COOH + C_6H_5NH_2} = \frac{122}{122 + 93} = 0,5674.$$

Перед каждым опытом, по составлении смеси, этот фактор определялся экспериментально и в первых опытах действительный фактор отличался от теоретического на несколько единиц в четвертом десятичном знаке, а затем удалось настолько наладить методику работы, что действительный фактор совпадал с теоретическим.

Часть экспериментальная

Для работы применялся анилин от Кальбаума, который подвергался перегонке; бензойная кислота подвергалась очистке возгонкой.

¹ С. II, 1433 (1932)

² Ж.Р.Ф.Х.О., XLI, 1622 (1923)

Предварительными опытами было установлено, что:

1) при обыкновенной температуре (14° — 15°) в течение нескольких суток образование анилида из эквимолекулярной смеси бензойной кислоты с анилином не происходит;

2) при нагревании смеси бензойной кислоты с анилином до температуры плавления бензойной кислоты и полного перемешивания полученной жидкой массы в течение нескольких минут, сколько нибудь заметного образования анилида также не происходит;

3) при нагревании бензойной кислоты с анилином до 100° получается вполне однородная жидкая масса.

После этого был установлен следующий метод работы: в небольшую пробирку помещалась навеска анилина (в среднем около 1,5 г) и осторожно добавлялось отвешенное количество бензойной кислоты, молекула кислоты на молекулу анилина: малый удельный вес бензойной кислоты дает возможность соблюдать большую точность. Пробирка с бензойной кислотой и анилином, предварительно закрытая, помещалась в стакан с водой, которая нагревалась на спиртовке до полного плавления бензойной кислоты и образования однородной смеси. Эта смесь распределялась при помощи пипетки, по возможности одинаковыми количествами, по заранее взвешенным трубочкам (5 см длины и 5 мм в диаметре); так как жидкость при охлаждении быстро застывает, пипетку предварительно приходилось нагревать. Наполненные трубочки запаивались, взвешивались и опускались в нагретый термостат.

Через определенные промежутки времени трубочки вынимались из термостата, быстро охлаждались холодной водой, чтобы остановить реакцию, тщательно обмывались бензином, а потом спиртом, помещались в стеклянные баночки, в которых разбавлялись. Содержимое растворялось в 20—25 см³ спирта и количество оставшейся бензойной кислоты определялось титрованием баритом в присутствии фенолфталеина: как это было отмечено Меншуткиным¹, спиртовые растворы солей анилина хорошо титруются щелочами в присутствии розоловой кислоты или фенолфталеина и переход окраски индикатора вполне резок.

Полученный нами бензанилид имеет слабую фиолетовую окраску, нерастворим в воде, растворим в спирте, что соответствует данным Негели² и Гюбнера³. Но растворимость бензанилида в спирте невелика, растворение происходит медленно и в опытах, где образовалось значительное количество бензанилида, это растворение продолжалось 1—1,5 часа. Попытки ускорить растворение легким нагреванием мало помогают

¹ Ж.Р.Ф.Х.О., XV, 95 (1883)

² Bul., 11, 892 (1894)

³ Ann., 208, 291

Фиолетовая окраска раствора сильно мешает титрованию, так как маскирует окраску фенолфталеина в особенности в случае значительных количеств бензаннида; однако, при длительной и внимательной работе удается справиться с этим затруднением и данные параллельных опытов дают вполне сходные результаты.

Полученные данные приведены в следующих таблицах и изображены на кривых.

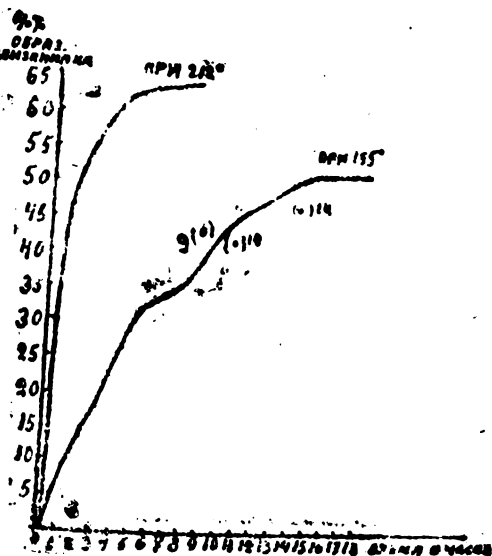


Таблица 1

Опыты	1	2	3	4	5	155°
Время	Количество образовавшегося бензаннида в %/о					Среднее
1 ч.	7,91	7,86	9,26	8,15	—	8,29
2 ч.	14,23	13,41	14,62	14,15	—	14,10
3 ч.	19,0	18,45	20,43	20,19	—	19,51
4 ч.	26,0	—	—	—	—	26,0
5 ч.	31,16	30,0	31,16	32,34	—	31,16
6 ч.	33,83	33,06	32,34	27,74	—	32,99
7 ч.	33,38	33,16	34,0	35,60	35,19	34,42
8 ч.	37,0	33,05	32,50	41,21	39,18	36,59
9 ч.	44,20	43,16	40,80	—	—	42,72
10 ч.	42,12	42,60	43,0	—	—	42,90
11 ч.	45,07	47,41	—	—	—	46,24
12 ч.	48,11	47,03	—	—	—	27,57
14 ч.	47,95	47,45	—	—	—	27,70
15 ч.	52,25	52,12	—	—	—	52,18
17 ч.	51,58	53,21	—	—	—	52,39
18 ч.	52,98	52,03	—	—	—	52,49

Таблица 2

Опыты	1	2	212°
Время	Количество образовавшегося бензанилида в %		Среднее
5 м.	10,48	—	10,48
10 м.	16,62	—	16,62
20 м.	28,83	—	28,83
30 м.	36,02	—	36,02
40 м.	43,41	—	43,21
1 ч.	48,40	46,45	47,42
3 ч.	59,28	—	59,28
4 ч.	62,47	—	62,47
5 ч.	63,11	—	63,11
8 ч.	64,14	—	64,14

Из приведенных таблиц видно, что при температуре 155° достигли предела реакции, а при температуре 212° были близки к нему. В ряде опытов при обыкновенной температуре в пределах от одного часа до трех суток, образование бензанилида обнаружено не было.

При температуре 155° в течение первых минут реакция практически не идет и ощутимая скорость наблюдается к концу первого часа; поэтому в таблице приведены данные только с первой минуты с первого часа; при 212° процесс образования анилида протекает с значительно большей скоростью и потому приведены данные и для скоростей реакции на протяжении первого часа.

Как видно из таблицы, наибольшая скорость образования анилида приходится на первый час, что совпадает с наблюдениями Меншуткина, как над образованием амидов, так и над образованием ацетанилида.

Если сопоставить данные Меншуткина о скорости образования бензамида при 155° по истечении часа (0,75)¹ — со скоростью образования в тех же условиях бензанилида, найденной нами (8,29), можно видеть, что разница скоростей образования амида и анилида бензойной кислоты, кислоты с третичным карбоксилем, значительно больше, чем разница скоростей образования ацетамида и ацетанилида (50,90² и 58,28³).

Если сравнить процессы образования ацетанилида (по Меншуткину) и бензанилида, можно видеть, что начальная ско-

¹ Ж. Р. Ф. Х. О., XVI, 199 (1884)

² Ж. Р. Ф. Х. О., XVI, 198 (1884).

³ Ж. Р. Ф. Х. О., XIV, 265 (1882).

ность образования бензанилида значительно меньше; что же касается предела реакции, то с повышением температуры для цетанилида он падает¹, в то время как для бензанилида он повышается.

Сделанные нами наблюдения позволяют прийти к выводу, что образование амидов и анилидов органических кислот протекает в значительной степени различным образом, в особенности при высокой температуре, и там, где образование амида протекает крайне медленно, как в случае бензойной кислоты, образование анилида совершается сравнительно легко и с заметной скоростью. Следовательно, если подвергая аммонийные соли органических кислот с третичным карбоксилем действию высокой температуры, можно практически не считаться с образованием амида, в случае нагревания соли анилина той же кислоты, нельзя не считаться с возможностью образования анилида.

Более полную и ясную картину могут дать дальнейшие исследования в этой области.

Надійшло до редакції
5/IV-1933 р.

UEBER DIE DAUER und DIE GRENZWERTE DER REAKTION bei DER HERSTELLUNG VON BENZANILID DURCH EINWIRKUNG VON BENZOESÄURE und ANILIN

E. S. CHOTINSKI, B. S. AMITIN und I. S. CHASKES

Die von uns ausgeführten Beobachtungen erlauben uns die Schlussfolgerung dass die Bildung der Amide und Anilide organischer Säuren in sehr verschiedener Art stattfindet, besonders bei hoher Temperatur und dort, wo die Amidbildung äusserst langsam vor sich geht, wie im Falle der Benzoessäure, geht die Bildung des Anilids verhältnismässig leicht und mit merklicher Geschwindigkeit von statten. Wenn, folglich, die Ammoniaksalze der organischen Säuren mit tertiärem Carboxyl der Einwirkung hoher Temperatur ausgesetzt werden, kann praktisch mit der Bildung von Amid nicht gerechnet werden, während im Falle der Erwärmung von Anilinsalzen derselben Säuren mit der Möglichkeit einer Anilidbildung gerechnet werden muss.

Ein volleres und klareres Bild können weitere Untersuchungen in diesem Gebiete liefern.

¹ Ж. Р. Ф. Х. О., XIV, 273 (1882).

УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

м VIII

1933 рік

Кн. 2

ПРО ДОБУВАННЯ МЕТАНІТРОАНІЛІНУ

В. Г. Гулінов і А. Ф. Порт

В ряді перетворень, що їх зазнає нітрогрупа в техніці добування проміжних продуктів анілофарбової промисловості, найирше використовується різні процеси її відновлення. Найголовший серед них становить реакція утворення аміногрупи, тобто лковите відноєлення нітрогрупи.

Природно, що процес цей, як порівняти з іншими, наслідком ких одержують інші продукти відновлення, і вивчений найовніше, а також найповніше розроблене і технічне його виконання.

Останнє стосується головне до одержання моно-та діамінів. Їого ж проте, не можна сказати про одержання нітроамінопродуктів. А тимчасом часткове відновлення полінітросполук, до приводить до утворення цих продуктів, це саме й найвідповідальніша операція, що потребує особливо пильного виконання.

З нітроамінів, одержуваних таким способом, метанітроанілін набув найбільшого технічного значення. Способам його виготовлення в літературі приділено загалом чимало уваги.

Серед них описані: метод відновлення метадинітробензолу залізом у кислому середовищі, але при наявності дуже малих кількостей кислоти та води, відновлення динітробензолу цинам-хлоридом у спиртовому розчині, відновлення залізом та водною сульфітовою кислотою і, нарешті, найбільше уваги приділено способам відновлення динітробензолу сульфідними та полісульфідними лугами.

Крім цих способів, вихідну речовину яких становить динітробензол, пропонувано також методи, побудовані на безпосередній нітрації аніліну. Останні, проте, мають лише історичний інтерес і не могли набути будь-якого промислового значення не тільки через те, що зв'язані з великою витратою сульфато-

вої кислоти та технічно трудно здійснимі, але насамперед через те, що призводять до утворення суміші нітроанілінів, дуже багатой на орто-параізомери¹.

Технічного значення з усіх згаданих способів набули лише методи відновлення динітробензолу за допомогою сульфідних та полісульфідних лугів.

А тим часом і спосіб відновлення динітробензолу залізом з дуже малою кількістю кислоти та води, і, звичайно, відновлення залізом та натрій-хлоридом, і спосіб з залізом та сульфітовою кислотою з технічного погляду являють також інтерес.

Коли є можливість забезпечити умови для рівного перебігу процесу, способи ці являють ту технічну вигоду, що дозволяють чималою мірою об'єднати добування метанітроаніліну, зокрема з апаратурного боку, з такими масовими продуктами, як анілін альфанафтиламін та метадаміни.

Головну незручність відновних процесів у кислому середовищі при частковому відновленні полінітросполук являє та обставина, що утворювані наслідком реакції нітроаміни мають більшу розчинність у кислих рідинах, ніж вихідні нітросполуки. Останнє чимало полегшує дальшу взаємодію з відновником залишених невідновленими нітрогруп головного продукту реакції. При цих умовах, природно, дуже важко уникнути помітної домішки в одержуваному нітроаміні продукту цілковитого відновлення вихідної нітросполуки.

Однак, при частковому відновленні полінітросполук лужними відновниками спостерігається зворотне співвідношення розчинностей вихідної речовини та продукту реакції. Цим насамперед і пояснюється м'якість діяння таких відновників.

Нижчеописані проби торкаються: 1) відновлення динітробензолу залізом з дуже малю кількістю кислоти та води і залізом при наявності натрій-хлориду, 2) залізом та сульфітовою кислотою і 3) відновлення за допомогою сульфідних лугів.

Щодо способу відновлення динітробензолу цина II-хлоридом, то останній, будиши занадто дорогим для техніки, в той же час дуже зручний для лабораторного добування чистого метанітроаніліну².

Експериментальна частина

Чистота вихідного динітробензолу при добуванні метанітроаніліну має дуже посутнє значення. Окремо цю обставину підкреслюють автори технічних способів добування метанітроаніліну за допомогою сульфідних лугів.

Звичайно технічно динітробензол містить, перераховуючи на безводний продукт, щось із 3% пара — та 1% ортоізомерів

¹ Hübner u. Frerichs, Ber. 10, 1716, (1877); Hübner, A., 208, 299, (1881); Levinstein, репм. патент 30889, 1884; Frdl., 1, 5, 31.

² Anschütz u. Heusler, Ber., 19, 2161 (1886).

Сировий динітробензол, містив навіть до 10% орто- та параізомерів і 8—10% води; таким чином вміст метאיзомеру в ньому становив іноді лише коло 80%. Звичайно вміст метадинітробензолу в ньому сягав 82—84%. Продукт був забарвлений на ясножовте і мав характерний запах. Температура топлення його 65—75°.

З 1928 року на заводах Аніл'об'єднання сировий динітробензол почали очищати за способом, наведеним у книзі Г. Е. Фірц-Давіда¹, але трохі відмінним: 3 ч. динітробензолу нагрівається до 80—85° з 5 об'ємами 2%-ного розчину ідкого натрію. Після охолодження продукт одфільтровують і двічі промивають гарячою водою. При цьому орто-та параізомери переходять частиною в розчинні нітрофеноляти, що залишаються в фільтраті. Очищений продукт має температуру топлення 84—86° і містить 85—88% метадинітробензолу. Вміст орто-та параізомерів у ньому не перевищує 7%. Добуток очищеного продукту становить коло 90%².

Відновлення такого динітробензолу не вдається провести цілком рівно (гладко).

Тому для наших дослідів за найдоцільніше здавалося спитися на динітробензолі, одержуваному нітрацією бензолу в паруватому стані.

Наявні дослідження, що торкаються цього способу, дозволяють вважати за доцільне рекомендувати його для технічного добування динітробензолу.

Виготований таким чином динітробензол відзначається особливою чистою. Сировий продукт, одержуваний безпосередньо після промивання його від кислот, містить, перераховуючи на суху речовину, до 99% метадинітробензолу. Аналіз його проводили за звичайним методом відновлення динітропродукту цинком та сполученням з діазотованим аніліном. Температура топлення такого висушеного динітробензолу не буває звичайно менша за 88° і частенько сягає 89—89,5°. Продукт практично безколірний і майже не має запаху. Робота з таким продуктом набагато зручніша і далеко менше залежить від можливих випадкових відхилень від рекомендованих тими чи іншими рецептами умов, отже дуже зручна для одержання порівняльних даних.

В той же час такий динітробензол становить продукт, дуже близький до продукту, виробництво якого без особливих труднощів можна організувати на заводський розмір. Щодо самого способу виготовлення динітробензолу нітрацією бензолу в парі, тобто способу вживаного, щоб одержати вихідну речовину для нижчеписаних дослідів відновлення, то, не маючи тут можливості докладно описати цей спосіб, не можна не зазначити,

¹ Стор. 74, російський переклад (1927)

² И. И. Воронцов. Журн. Хим. Пром., 7, 2145 (1930)

що в основу його взято рецептуру, дану роботами проф. Г. М. Дружиніна з співробітниками¹. Нітрації бензолу в парі присвячена також робота проф. Л. Ф. Фатіна і А. І. Пивоварової².

Відновлення динітробензолу залізом та хлоридною кислотою

Спосіб часткового відновлення динітробензолу залізом при наявності дуже малих кількостей кислоти та води був запатентований А. Вюльфіном³. Роботу в цих умовах автор рекомендує, зважаючи на потребу максимально утруднити перехід у водний розчин утворюваного метанітроаніліну, бо в розчиненому стані останній легше піддаватиметься дальшому відновленню до метафенілендіаміну, ніж той динітробензол, що не почав іще реагувати.

Згідно з патентом відновлення найвигідніше провадити таким способом: 84 кг динітробензолу, 3 кг концентрованої хлоридної кислоти і 10 л води обережно нагрівають до 100°. До суміші, енергійно перемішуючи її, повільно найдрібнішими порціями додають 90 кг тонкого залізного порошку, а разом з ним вводять і 40 л води, вносячи останню порцію заліза в реакційну суміш одночасно з останньою частиною води.

Після цього суміш нагрівають, перемішуючи її, ще з півгодини, потім реакційну масу нейтралізують лугом. Кількість кислоти (хлоридної, ацетатової або сульфатової) при відновленні можна змінити проти вказаної залежно від якості вживаного залізного порошку, однак, кислоти завжди слід брати по змозі менше. Кількість заліза розраховують таким чином, щоб після закінчення реакції невелика частина вихідного динітробензолу залишилася не відновлена. Загальна кількість води не повинна перевищувати подвійну проти теоретично потрібної. Коли додержати всіх зазначених умов, кількість метафенілендіаміну, утвореного наслідком реакції, не перевищує 1%. Добутий метанітроанілін містить іще лише невеличку домішку динітробензолу. Щоб очистити його, рекомендується такий спосіб. Реакційну масу після нейтралізації лугом розводять 50 л гарячої води, нагрівають, перемішуючи до кипіння і тоді до неї знов додають 50 л уже холодної води. При температурі близько 50° водну рідину відфільтровують. Залишений на фільтрі сировий метанітроанілін піддають іще раз чи два такому ж очищенню, після

¹ Роботи виконано почасти в лабораторії органічної хемії Харківського технологічного інституту з доручення Укрхемтресту 1929 р. і потім проваджалося в кол. центральній лабораторії Акційного Т-ва „Коксобензол“ і в Українському вуглехімічному інституті.

² Роботу виконано 1927 року для Аки. Т-ва „Коксобензол“ у лабораторії мінеральної технології Ленінградського технологічного інституту.

³ Німецький патент 67018 (1891); *Frdl.*, 3, 47.

чого він цілком звільняється від метафенілендіаміну. Щоб звільнити його від домішки динітробензолу, продукт екстрагують якимнебудь органічним розчинником, напр., гарячим бензолом, толуолом або ксилолом, що з них після охолодження кристалізується метанітроанілін з температурою топлення 110° . Використаний розчинник знов застосовують для екстрагування дальших порцій сирового метанітроаніліну.

Спроби добувати метанітроанілін за цим способом не дали задовільних наслідків. Добутки його не перевищують здебільшого $45-50\%$ теоретичних. Незреагованого динітробензолу залишається $6-8\%$, решта—головним чином метафенілендіамін. Провадити відновлення при 100° виходить досить важко. Особливо незручне початкове підігрівання динітробензолу з невеликою кількістю води та кислотою. Найменший перегрів рідини спричиняє сильне розпорскування її, так само як і введення перших порцій заліза.

Зручніше виходить робити на водянім огрівнику. Тоді, і застосовуючи залізну ошурку, кількість кислоти можна зменшити: на 84 г динітробензолу загалом досить 1 см³ концентрованої хлоридної кислоти. Кількість води, проте, завжди доводиться збільшувати.

З 6 поставлених спроб лише в одній кількості утвореного метафенілендіаміну становила близько 20% , звичайно доходячи $35-40\%$. Спосіб не можна рекомендувати для технічного добування метанітроаніліну. Спроби відновлення динітробензолу залізом при наявності кухенної солі також не могли дати задовільних наслідків. Хоч розчинні полінітросполуки легко й рівно можна відновлювати частково в умовах, рекомендованих авторами способу¹, проте, нерозчинні в воді полінітропродукти практично не піддаються такому відновленню. На 100 г нітросполуки треба брати $1,523-2,9$ г натрій-хлориду або, коли для відновлення застосовують залізоII-хлорид, то $1,672-2,675$ г останнього. Потрібна концентрація хлор-йонів $0,0183-0,0350$ г в 1 см³ рідини.

Псутне значення має також величина зернин заліза та швидкість перемішування, правда, лише до 34 обертів на хвилину².

Обидві поставлені спроби відновлення динітробензолу при наявності натрій-хлориду, проведені зі зменшеною кількістю води та кількістю заліза, взятою з розрахунку для відновлення одної нітрогрупи, показали, що головний продукт реакції і в цих умовах є метафенілендіамін. Отже, і цей спосіб для добування метанітроаніліну треба визнати за непридатний.

¹ R. Luou a. Lee Smith, Ber., 60, 173 (1927)

² Тут цікаво нагадати, що до опублікування вищезазначеного способу відновний вплив заліза на нітросполуки при наявності хлоридів лужно-земельних металів (кальцій-хлориду) спостерігав І. М. Карякин (не опубліковано).

Н. Н. Ворожцов. Основы синтеза красителей. Стр. 82 (1925).

Відновлення динітробензолу залізом та сульфітовою кислотою

Спосіб часткового відновлення полінітросполу к залізом та сульфітовою кислотою був запатентований Г. Померанцом¹. Відновлення динітробензолу для добування метанітроаніліну автор рекомендує провадити так: 167 г метадинітробензолу і 200 г залізних опилок вносять в 1 л води. Суміш, перемішуючи, нагрівають до 80—90°, після чого в неї пропускають сульфітовий газ. Залізо тоді майже цілком переходить у розчин. Гарячу рідину відфільтровують від нерозчиненої частини заліза та охолоджують. Тоді викристалізовується більша частина добутого метанітроаніліну. Лишок його виділяють з матеріці звичайним способом, напр., випарюванням та екстрагуванням. Добуток метанітроаніліну становить коло 100 г. З технічного погляду спосіб являється безперечний інтерес; навіть при надвишку заліза та довгому пропусканні сульфітового газу реакція спиняється на відновленні лише одної нітрогрупи. Від раніше згаданих способів цей метод відзначається більшою певністю в роботі у звичайних, але не виняткових умовах.

Для спроб добування метанітроаніліну за цим способом сульфітовий газ готували, розкладаючи натрій-гідросульфід сульфатною кислотою. В окремих пробах добутий газ змішували перед тим з повітрям. На 84 г динітробензолу брали 100—110 г дрібних залізних опилок, перед тим знежирених. Води брали 300—500 г. Реакцію провадили на водянім огрівнику. Сульфітовий газ або суміш його з повітрям пропускали в реакційну рідину, енергійно її перемішуючи. Реакція йде загалом цілком рівно. Коли вживати суміш сульфітового газу з повітрям, добутки метанітроаніліну падають і чимало зростає витрата заліза та сульфітового газу. В п'ятьох спробах, де сульфітовий газ не змішували з повітрям, добуток метанітроаніліну, безпосередньо викристалізованого з профільтрованої реакційної рідини, доходив 46—49 г. Температура топлення його була 110—117°. З матеріці витягали бензолом 14—16 г метанітроаніліну з температурою топлення 107—110°. При можливості використати для реакції концентрований газ спосіб цей безперечно міг би набути технічного значення.

Відновлення динітробензолу сульфідними та полісульфідними лугами

Відновлення динітробензолу сульфідними та полісульфідними лугами становить до цього часу єдиний метод виробництва метанітроаніліну, що набув технічного значення. Ці способи широко застосовують також для добування інших нітроаміно-

¹ Німецький патент 289454 (1912) Frdl, 12, 177.

продуктів, напр., нітротолуїдину, нітроамінофенолу, пікرامінової кислоти тощо. Перші вказівки на відновлення динітробензолу амоній-сульфідом знаходимо в роботі Мусспратта та Гофмана¹.

Питання про вплив сульфідних лугів на динітробензол докладно дослідив К. Бранд². Технічний спосіб добування метанітроаніліну відновленням динітробензолу натрій-сульфідом подано в книзі Г. Е. Фірц-Давіда³. Застосування натрій-сульфіду, так само як і амоній-сульфіду, для відновлення динітробензолу за даними К. Бранда натрапляє на труднощі: поряд з метанітроаніліном як побічний продукт такого відновлення утворюється динітроазоксibenзол. Справді, робота в умовах, даних Г. Е. Фірц-Давідом, приводить до утворення нечистого, чимало зсмоленого метанітроаніліну з добутокм, рахуючи на неочищений продукт, що не перевищує 60% теорії.

І. І. Воронцов указує⁴ добуток сирового метанітроаніліну при роботі за цим методом на очищеному вищезазначеним способом ідким натрієм технічному динітробензолі в межах 40% від теорії. Він же наводить рецептуру для відновлення динітробензолу натрій-сульфідом при наявності натрій-гідрокарбонату, розроблену в ЦНОЛ Анілтресту А. А. Разумеевим. Цей захід треба визнати за такий, що дуже посутньо поліпшує спосіб відновлення сульфідним лугом і дозволяє застосувати його в виробництві не тільки для добування метанітроаніліну, але й у багатьох інших випадках для часткового відновлення полінітропродуктів. Спосіб А. А. Разумеева полягає ось у чому. Динітробензол розмішують з водою при температурі 82—85°. До суміші додають бікарбонат у твердому вигляді і розчину натрій-сульфіду 13% у три порції. Натрій-сульфід розраховують на сухий динітробензол — півтора моля на моль нітропродукту — з 8%-ним надвишком. Гідрокарбонат беруть з цього ж розрахунку, але з 12%-ним надвишком. Тривалість додавання натрій-сульфіду коло 20 хвилин. Після півгодинного перемішування при температурі реакції суміш виливають на льод, мішають іще півгодини і відфільтровують метанітроанілін, що випадає, промиваючи його далі хододною водою. Незреагований динітробензол кількістю коло 10% від взятого застигає на дні стакана у вигляді корки. Метанітроанілін має вигляд зеленкувато-жовтих кристалів з умістом 82,5% чистого нітроаніліну і з температурою топлення висушеного продукту 110—111°.

Добуток досягає 87% теорії. Результати перевірки методу цілком відповідають вищенаведеним даним. Головну невигоду роботи за цим способом становить неповний перебіг реакції відновлення.

¹ Lieb. Ann., 57, 215 (1846)

² J. f. prakt. Ch., 74, 449 (1906)

³ Стор. 88. Російський переклад (1927)

⁴ Ж. Хим. Пром., 7, 2145 (1930)

Найцікавіше з погляду технічних можливостей є безперечно відновлення динітробензолу натрій-трисульфідом. Технічний метод такого відновлення дав. А. Кобенцль¹. У залізний казан з мішалкою засипають 10 кг динітробензолу і наливають 400 л води. Пропускають пару, суміш у казані, енергійно перемішують і доводять до кипіння. Одночасно в спеціальній залізній посудині готують розчин 15 кг кристалічного натрій-сульфіду в 65 л води. Довівши розчин до кипіння, до нього додають 4 кг сіркового цвіту, і коли той розчиниться, гарячий полісульфідний розчин з енергійним перемішуванням і з температурою, близькою до кипіння, поступово вводять у водний суспенз динітробензол. Реакційна рідина забарвлюється тоді на ясно-жовте. Після введення всього полісульфіду суміш, пропускаючи пару, доводять до кипіння, кип'ять протягом 15—20 хвилин і фільтрують крізь фільтпрес. Профільтрована рідина надходить у дерев'яний кадіб, де охолоджується. При цьому з цього кристалізується метанітроанілін довгими жовтими голками. Кристали на нучфільтрі відділяють від материці і на фільтрі ж промивають водою до нейтральної реакції. Добутий продукт такий чистий що не потребує дальшого очищення. Добутки такого викристалізованого метанітроаніліну досягають 80—82% теорії.

Коли зважити продукт, що залишається в материці, то добутки його наближаються до 100%.

Автор підкреслює, що робота з недосить чистим динітробензолом призводить до різкого зниження добутку метанітроаніліну (мало не до 50%), і рекомендує коли переробляється недосить чистий технічний продукт, поперед очищати його содовим розчином, не зважаючи на ту обставину, що при такому очищенні динітробензол втрачає до 10% своєї первісної ваги. Очищений динітробензол дає добутки метанітроаніліну до 76—78%. Дані перевірки рецепту, щоправда, при роботі на динітробензолі, добутому нітрацією бензолу в паруватому стані, загалом відповідають вищенаведеним.

Менш вигідним видається повідомлений І. І. Воронцовим² рецепт хеміка Руцінського, розроблений у Центральній лабораторії Рубіжанських хемічних заводів. На моль динітробензолу беруть 1,2—1,25 моля натрій-трисульфід. Гарантуючи цілковитість відновлення в розумінні відсутності незреагованого динітробензолу, такий надвишок відновника все ж таки неприємний з того погляду, що призводить до утворення метафенілендіаміну і дає через це не такі високі добутки метанітроаніліну. Крім того, звільняти останній від метафенілендіаміну вдається легко лише при роботі на дуже чистому динітробензолі. При роботі ж на динітробензолі звичайної якості, навіть очищеному ідким натрієм, метанітроанілін виходить темнозеленого, майже

¹ Chem. Zt., 37, 299 (1915)

² Ж. Хим. Пром., 7, 2145 (1930)

чорного кольору, і очищати його досить важко. Через це у виробництві довелося піти на свідоме недовідновлення динітробензолу, зменшивши кількість полісульфіду.

Такого роду рецепт розробила в ЦНОЛ Анілтресту Р. Л. Слуцкіна. Трисульфід беруть тут точно теоретичну кількість від суми всіх трьох ізомерів динітробензолу, тобто полісульфід розраховують на сухий динітробензол. Відновлення провадять при температурі 85° . Динітробензол, що залишається при цих умовах незреагованим, осідає на дні кадоба у вигляді корки, і його треба потім вибирати руками, що становить дуже неприємну операцію, зважаючи на велику отруйність його. Добутий метанітроанілін треба очищати. Рецепт безперечно треба визнати за невигідний для технічного здійснення.

За найважливіше в технічній рецептурі слід вважати відсутність невідновленого динітробензолу, тоді відпадає потреба очищати від нього реакційні кадоби руками.

Це має місце в рецепті А. Кобенцля. Відмінюючи цей рецепт нижченаведеним способом, можна піднести добутки метанітроаніліну з 80% до $90-94\%$ теорії, не вдаючись до будь-яких спеціальних заходів виділення нітроаніліну, невикристалізованого з материці. 170 г динітробензолу, добутого нітрацією бензолу в парі (перераховуючи на суху речовину), енергійно перемішуючи, нагрівають до 85° з 5 л води. При безперервній роботі мішалки до суміші додають дуже тонкою струминою гарячий полісульфідний розчин, виготовлений з 280 г кристалічного натрій-сульфіду, 40 г сірки і 1 л води. Ввівши полісульфід, суміш доводять до кипіння, кип'ять 10 хвилин і фільтрують гарячою. За кілька годин відфільтровують виділений метанітроанілін. Фільтрат збирають окремо. Метанітроанілін промивають водою й сушать. Добутки його становлять $84-86\%$ теорії. Температура топлення продукту $111-112^{\circ}$. Фільтрат застосовують для відновлення дальшої порції динітробензолу. Добуток метанітроаніліну з температурою топлення $110-112^{\circ}$ дає не менше $95-96\%$ теорії. Фільтрат від цієї операції знову використовують на відновлення. Добуток метанітроаніліну 94% теорії. Температура топлення його 110° .

Загальний добуток від трьох операцій становить не менше 92% теорії. Продукт досить чистий і дає добрий стійкий діазорозчин. Спосіб, мабуть, є технічно найвигідніший. Коли треба добути особливо чистий продукт, метанітроанілін після промивання водою розчиняють у розведеній гарячій хлоридній кислоті, якої беруть 1,05—1,1 моля на моль аміну. З охолодженого профільтрованого розчину амін виділяють содою та деякою кількістю солі (до 2—3 молів на моль аміну). Добуток такого чистого продукту становить коло $90-93\%$ від вихідного. Температура топлення його $113-114^{\circ}$.

ДОБУВАННЯ ЙОДУ З ЧОРНОМОРСЬКОЇ ФІЛОФОРИ

В. Ф. Опоцький та Г. Б. Фішер

(З йодної лабораторії Українського хеміко-радіологічного інституту в Одесі)

1. Вміст йоду та деяких інших елементів у водоростях Чорного моря

Як видно з нижченаведених даних (табл. 1), єдина, придатна на добування йоду водорість у Чорнім морі є філофора. В інших відмінах цього елементу є лише дуже незначні кількості.

Вміст йоду в попілі філофори визначали ще 1915—17 р.р. на колишній Катеринославській йодній станції¹.

Водорості відкритого моря	від 0,69 до 2,80%
" Каркінітської та Теандрівської заток	0,20 . . . 1,30%
Середнє з 52 аналізів	0,52%

За даними експедиції Укрмедторгу 1927 року, в попілі філофори з відкритого моря йоду 0,46—0,84%.

З трьох проб, аналізованих в Укрхемікорадіологічному інституті, виявлено: 0,29, 0,69, 0,77% йоду в попілі.

Про вищенаведені дані слід зауважити, що вираз „вміст йоду в попілі“ може стати за лривід до непорозумінь.

Справа в тому, що коли спопелювати водорості в промислових обставинах, то чимало йоду втрачається. Отже, визначення йоду в промисловому попілі дасть завжди менші результати, ніж перелічення даних аналізу сухого перегону на попіл.

У згаданих джерелах не завжди відзначено, чи аналізували готовий попіл, чи спопелювання роблено в лабораторії з запобіжними заходами проти втрат йоду. Не відзначено також методу аналізу, а це може посутньо позначатися на результаті.

Крім того, недоцільно переліслювати дані аналізу філофори на попіл з міркувань технологічного процесу добування йоду: на промислах водорість не спопеляють, а лише звуглюють.

Недоцільно також переліслювати дані аналізу на таку несталу величину, як попільність у філофорі (коливання в повітряно-сухій водорості від 12 до 28%), тим паче, що переважна кількість йоду в філофорі органічно зв'язана. Отже, останнього часу йодна лабораторія ХРІ зреклася переліслювати дані своїх ана-

¹) „Хеміко-фарм. Вестник“, ст. Аверківа, № 3—4 (1926), Одеса.

лізів на попіл, а дає процент вологи, процент попелу, процент йоду в повітряно-сухій філофорі та перерахування вмісту йоду на абсолютно-суху філофору.

Аналіз водоростей Чорного моря роблено в йодній лабораторії ХРІ під керівництвом проф. А. С. Комаровського способом Ленца¹⁾, що його відмітною рисою є звуглювання водоростей при низькій температурі після попереднього змочування спиртовим лугом.

У йодній лабораторії Хеміко-Радіологічного інституту зроблено 50 аналізів водоростей, що їх добула наукова експедиція 1930 року, та аналізи водоростей з 8 промислових рейсів 1930 року.

Наводимо звід цих аналізів (середні закруглені дані; див. табл. 1).

Таблиця 1.

№№	Звідки взято водорості	Число аналізів	% вмісту в повітряно-сухих водоростях			% йоду в абсолютно-сухих водоростях	Відміна водорості
			вологи	попелу	йоду		
1	Тендрівська затока . .	4	13	19	0,129	0,150	філофора
2	Каркінітська затока, мілководна частина . .	23	12	21	0,245	0,271	"
3	Теж, глибоководна частина	4	14	17	0,247		
4	Чисте море	6	12	14,7	0,46	0,519	"
5	Пром. рейс № 1—3 . . .	6	10	17	0,430		
6	" " № 4—8	10	12	20	0,265	0,367	"
7	Джарилгацька затока .	3	12	20	0,0025		
8	Каркінітська "	1	11,9	17,7	0,0024	—	"
9	Єгорлицька "	1	22,5	26	0,0022	—	"
10	" " "	1	6,6	42,1	0,0020	—	хара
11	Тендрівська "	2	13	—	0,0038	—	"

Розглянувши цю таблицю, робимо такі висновки:

1) У філофорі з чистого моря більше йоду, ніж у філофорі із заток.

2) Спостережено деяку залежність між попільністю філофори і вмістом у ній йоду, а саме: що більша попільність, то менше йоду. Чи не свідчить це про зв'язок йоду в філофорі з органічною її частиною?

3) Інші відміни водоростей, досліджувані в нашій лабораторії, за сировину на добування йоду ми не вважатимемо.

Склад філофори добутої з моря, що пролежала якийсь час у трюмі пароплава:

Води	близько 75%
Органічних речовин	26%
Попелу	5%

¹ Див. реферат, Zt. f. anal. Ch., 56, 263 (1917).

У свіжо добутій філофорі вологи до 80%. Приблизний елементарний склад повітряно-сухої філофори такий (зразок 1):

Вологи	близько 12%
Попелу	20 .
Вуглецю	30 .
Водню	4,5 .
Азоту	2,5 .
Сірки	2,5 .
Кисню	решта до 100 .

У попелі філофори є сульфати, хлориди, броміди, карбонати та силкати калію, натрію, кальцію, залізоIII-оксид та алюміній-оксид, а також манган у різних, неоднакових в окремих зразках, кількостях.

Кількість броду дорівнює близько половини кількості йоду. Мангану до 0,75% у попелі.

II. Методи перероблення йодовмісних водоростей

Тепер відомо кілька методів перероблення йодовмісних водоростей, їх опрацьовано переважно на океанських водоростях відміни „ламінарія“ та інших у Франції, Шотландії, ПАСШ та Японії. Деякі з них опрацьовав для катрану приморського з Далекого Сходу проф. Пентегов¹ та для біломорських водоростей—ряд інших дослідників.

Щодо філофори, то її переробляли до цього часу лише методом спопелювання (Писаржевський та Аверкієв 1915—1918 р.р.).

а) Спосіб спопелювання—це найвідоміший і здавна вживаний спосіб руйнувати органічну речовину водоростей і разом з тим мінералізувати органічно-зв'язаний йод. Уживаючи цього способу, водорості спалюють, а потім виполіскують добутий попіл. З цього способу користаються переважно в тих місцевостях, де водорості викидається водою на берег. Прибережні мешканці їх збирають, сушать і спопелюють. Добутий попіл здають на йодні заводи. Головний і посутний дефект цього способу—це часткова втрата йоду при спопелюванні—вона тим більша, що більше органічно зв'язаного йоду є в водорості. Приміром, катран приморський, що в ньому є переважно неорганічний йод (понад 60% від загальної кількості)² втрачає під час спопелювання від 10 до 20%³. Філофора, що в ній, очевидно є лише органічно-зв'язаний йод, може втратити при спалюванні до 80%. Невелика втрата йоду не має значення тоді, коли завод не заготовляє попелу сам. Добувати філофору з низки причин можна тільки способом механічним із суден, отже, втрата йоду тут дуже позначаються на калькуляції. Таким способом

¹) Известия Тихоокеанской научно-промышл. станции, т. III, вып. 5, (1928).

²) Смирнова, Хим.-фарм. журнал, 1, 10 (1930).

³) Лясога, Вестник фармации, 8 (1928).

у чорноморській обстанові ми маємо ряд чинників несприятливих, щоб запроваджувати спосіб спопелювання. Далі ми відзначимо, як уявляємо собі раціональне перероблення філофори.

б) Спосіб сухого перегону запропонував 1862 року Стенфорд. Він дає змогу утилізувати органічні речовини водорості. За цим методом водорості нагрівають у ретортах до 500—600°.

Добувають такі продукти: горючий газ, смолу, підсмолянну воду, що в ній є амоніак, ацетон, етиловий спирт, ацетатова кислота, йод, солі калію та звугліла остача, що її можна використати в промисловості, як адсорбент, а також як активне вугілля на протигазі.

Террентін сконструював реторту безперервної дії для сухого перегону водоростей. У Каліфорнії цього методу з успіхом уживали в промисловому масштабі.

На сухому перегоні такої водорості як катран приморський втрачали йоду близько 10%. Методу сухого перегону вживають у місцевостях, де дорога робоча сила і розвинена промисловість, як от в Америці. Ми проектуємо опрацювати цей метод і для філофори.

в) Спосіб виполіскування. Цей спосіб уживають для добування з водоростей зразка катрану приморського альгіну або подібних до нього клеюватих речовин, утилізуючи разом з тим солі калію та йоду. Альгін уживають, як дуже клейку речовину, а також на виготовлення пластичних мас.

г) Спосіб шумування з успіхом уживано під час війни в ПАСШ; він дає змогу добувати йод із солей калію, утилізуючи разом з тим органічну речовину, переважно в формі ацетатової кислоти, ацетону та бутилового спирту. Методи виполіскування та шумування мають ту перевагу, що не треба попередньо просушувати водоростей.

Робота дослідного йодного заводу в Одесі буде організована за першим з вищевідзначених методів, опрацюваним відповідно до філофори Чорного моря. Опрацьовуючи інші методи, що стоять у плані робіт Укрхеміко-радіологічного, інституту, їх передаватимуть на дослідне виробництво на зміну методів спалювання, як менш технічно досконалих.

III. Сушіння та звуглювання філофори.

Технологія перероблення філофори починається з того моменту, коли її добуто з моря і складено в трюм промислового судна. Тут з неї стікає вода, вона спресовується від власної ваги й саморозігривається до високої температури. Всі ці процеси можуть позначатися на добротності філофори, як йодовмісної сировини. Приміром, відомо, що водорості зразка катрану приморського легко віддають свій йод під впливом морської або

солодкої води¹. Отже, перше наше завдання було дослідити, чи не втрачається йод разом з водою, що стікає з філофори, а також—як позначається збільшена температура на втратах йоду в філофорі. Лабораторними спробами вимочування філофори в солідкій воді хатньої температури протягом 4 місяців, хоч при цьому й розвивалось шумування, не виявлено йонів йоду в рідині. Щоб визначити, чи є йод у розчинених в водяному витязі органічних сполуках, ми його випарювали досуха, додаючи лугу, і злегка прожарювали до звуглювання. Виполоскавши кілька разів гарячою водою, концентрували на водянім огрівнику до невеликого об'єму й досліджували на йод за допомогою нітрози та вуглець-сульфіду. Такої методики ми вживали завжди, коли була потреба виявити йод у зв'язаному стані в органічних речовинах. У данім випадку реакцією виявлено лише сліди йоду. Разом з тим 25/VIII 1930 року поклали на дах будинку порцію філофори, щоб вяснити, чи вимиває йод дощем. Результати аналізу до і після виполскування були такі:

	% вологи	% попелу	% йоду
Філофора невиполоскана	8,9	20,3	0,422
Філофора, що пролежала в місяці на даху	14,2	12,01	0,415

Виміри температури в трюмі промислового судна в товщі філофори дали такі результати (другий промисловий рейс 1930 року):

На поверхні	23,5 ⁰ C
Завглибшки на 2,5 м	34,3 ⁰ .
" " 2,75 "	37,3 ⁰ .
" " 3,00 "	41,6 ⁰ .
" " 3,25 "	47,5 ⁰ .
" " 3,50 "	44,4 ⁰ "
" " 4,00 "	(дно не міряно).

Найбільші спостережені температури водорості в трюмі пароплава були такі:

2-й рейс—чисте море; вилів	400 к/м—47,5 ⁰
3-й " " " "	700 " —75,2 ⁰
4-й " Тендер, затока "	800 " —67,3 ⁰
5-й " чисте море "	925 " —83,7 ⁰
6-й " " " "	1100 " —70,0 ⁰

Це відмітне явище саморозігрівання водоростей зацікавило спеціалістів біологів, і вони почали його вивчати.

Щоб з'ясувати, наскільки ця висока температура, а також утрата води з водорості в трюмі пароплава до 50% своєї в'язаткової ваги позначається на вмісті в ній йоду, організовані лабораторні спроби, і визначення йоду в воді, що стікає з філофори в трюмі пароплава.

¹ Пентегов, І. с., 33.

чайний, і при збільшеній температурі. Лише тривалим виварюванням добувають із неї йод, але тільки з органічною клеюватою речовиною, що охолоджуючись стає немов холодець. При цьому філофора втрачає забарвлення і поступово розварюється, втрачаючи будову. Пробували довший час держати філофору в воді при 100°; наслідки були такі: узято 50 г філофори з загальною кількістю йоду 0,21 г, виполоскано йоду:

Через 10 годин	незначні сліди
" 20 " 	0,03 г тобто 14%
" 40 " 	0,04 " " 19%

Велику тривкість філофори у виполіскуванні можна, очевидно, пояснити тим, що йод у ній перебуває в формі йод-органічних сполук,—мабуть, у формі складних білкових комплексів (білків у сухій філофорі до 20%), а не в формі мінеральних солей, як от у катрані приморському¹.

Це стверджує, приміром, досвід Моліша², що йому не пощастило відкрити йоду в філофорі мікрохімічною йодокрохмалевою спробою, тим часом як різні „ламінарії“ дуже добре давали цю реакцію.

Практичний наслідок таких властивостей філофори є змога облити зайву обережність у її перевозі, зберіганні та просушуванні: її можна сушити на відкритому повітрі й держати в стогах, як сіно.

Хоч трал безперервного діяння Е. Е. Кітрава й не захоплює більш-менш значної маси мідій (засміченість від мідій не більша за 5%) проте, цікаво було, чи немає в мідіях, що правлять, очевидно, за основу для росту філофори, помітних часток йоду. Проаналізувавши стару оброслу мідію, виявили 0,03% йоду. Коли звуглювати мідію, чути той самий запах, що й від спалюваної філофори. Отже, мідії, якщо вони трапляються в філофорі, не є цілком непридатний баласт.

Вивантаживши філофору з пароплава, її просушують. Це роблять на відкритому повітрі, розкидаючи філофору по землі шаром до 20 см. Водорість сохла літом у спеку під вітряну погоду близько двох діб, при цьому її перевертали вилами. Це, між іншим, суперечить даним проф. Аверкієва, що говорить: „На сонці в шарі до 1 м вона просихає за 6—8 год., під вітряну погоду—за 4 години“.

Восени водорість сохне ще довше—близько 2-х тижнів, при цьому її весь час перевертають.

Висушену водорість складають у стоги або ж безпосередньо спалюють. Операція спалювання, що має за мету зруйнувати органічну речовину філофори, виявила низку питань, іще частково не розв'язаних.

¹ За даними Смірновой, до 63% неорганічного йоду, Хим. Фарм. журн., 1 (1927)

² Mikrochemie der Pflanze, Jena. S. 86. (1923).

³ Ж. Хим. пром., 8—9, 562 (1930), Ж. Пр. Хим., III, IV, 590.

Уже з перших спроб спалювання в лабораторії ми пересвідчилися, що спалювати водорість треба не до попелу, а лише до вугілля, тобто ми зреклися вживаної раніше методи спопелювання.

З відзначеного в аналітичній частині елементарного складу філофори можна обчислити теплотвірну здатність філофори: а формулою $80.C + 290(H - \frac{1}{8}O) - 6W$ це дорівнюватиме близько 2700 калорій.

Ця приблизна цифра суперечить твердженням проф. Аверкієва, що в одному місці говорить: „Тепло, виділюване під час палювання, рівноцінне з теплом довгополум'яного вугілля“, обто 6000—7100 калорій¹.

В іншій місці той самий автор² надає тій самій величині значення 1500—2000 калорій.

Теплотвірна здатність сухої філофори, близько 3000 калорій, цілком достатня для горіння з розвитком високої температури, і це спостерігають на практиці.

Як шкідливо такий спосіб спалювати філофору позначається на кількості йоду в попелі, бачимо, приміром, з аналізу попелу, що його добув проф. Аверкієв 1927 року, спалюючи філофору в шахтовій вапнярці. Аналізуючи середню пробу цього попелу, виявлено кількість йоду 0,186%; у спробі відсіяній від мідій,—0,28%.

Якщо порівняти цю цифру (0,28%) з обчисленою кількістю йоду, що є в водоростях чистого моря (2—3%), то побачимо що під час спопелювання втрачено від 86 до 91% йоду. Навіть порівняно з обчисленою кількістю йоду в попелі бідніших на йод водоростей Каркінітської за Тендерівської заток (від 0,7 до 1,5%) маємо втрату йоду від 80 до 81%.

За даними проф. Аверкієва³, цей попіл добуто на $\frac{3}{4}$ з водоростей чистого моря і на $\frac{1}{3}$ з водоростей заток. Попіл цей сірий на колір, з рудуватим відтінком, без вугілля.

Попіл, що ми добули, спаливши 4 т філофори першого рейсу (чисте море) з кількістю 0,422% йоду в повітряно-сухій водорості (волога 9%, попільність 20%) важив близько 100 кг і мав йоду 0,69%.

Отже, втрата під час спалювання дорівнювала:

$$\left(1 - \frac{1,100 \times 0,69}{0,422 \times 4000}\right) \cdot 100 = 55\%$$

У цій попелі, що дорівнював 27,5% від ваги повітряно-сухої водорості було, отже, близько $\frac{1}{3}$ вугілля, а це свідчить, що спопеління сталось неповне. Спалювання роблено на території Одеського реактивного заводу, на березі моря під час досить сильного вітру. Водорість розкладали валами завширшки 1 м

¹ Хим. Фарм. Вест., Одеса, 3—4, 4 (1926).

² Ж. хим. пром., 8—9, 562 (1930)

³ Ж. хим. пром. 8—9, 555 (1930)

і заввишки $\frac{3}{4}$ м на рівнім місці. При цьому водорість досить енергійно горіла і не можна було нічого вдіяти, щоб вона тільки тліла, а не горіла полум'ям. Крім того, добуте вугілля від діяння вітру продовжувало тліти й далі, поступово спопеляючись.

Із спроб спалювання, роблених з тією самою водорістю в затишному від вітру місці, виявлено, що добуток вугілля із 28 кг водоростей дорівнює 11,25% кг, тобто 40% від ваги водоростей з кількістю йоду у вугіллі 0,733%; отже, тут утрата під час спалювання дорівнювала лише близько 30%.

Цю цифру стверджують і інші способи (див. далі). Отже, безперечно є вигода спалювати філофору у щозмога нижчій температурі з найменшим доступом повітря і не даючи тліти добуваному вугіллю.

Водорості другого та дальшого промислових рейсів ми визнали за доцільніше спалювати в канавах завширшки 1 м і завглибшки 1 м. Звуглюючись, водорість осідає, а в канави додають свіжої водорості, аж поки об'єм вугілля в канаві займатиме близько половини її ємності. Процес звуглювання минає рівномірно, і добуване вугілля виходить добротніше, ніж добуване від спалювання у валах. Для охолодження вугілля, вибране з канав, зразу ж по скінченні спалювання, зсипають у залізні барабани, трамбують і щільно запаковують. Пробувши в цих барабанах близько 2 днів, вугілля охолоджується, а після цього його зсипають у мішки. Зсипати в мішки вугілля, що ще не цілком охолонуло, дуже небезпечно, бо не рідко траплялись випадки samozапалювання.

Втрати йоду під час спалювання водоростей 2 та 3 рейсів дорівнювали відповідно 66% та 56%.

Для того, щоб точніше з'ясувати, як позначається швидкість горіння в канавах на зберіганні йоду у вугіллі, ми робили такі спроби: разом спалювали дві порції по 320 кг водоростей: одну з них спалювали, вживаючи запобіжних заходів проти швидкого горіння, другій давали горіти полум'ям і залишили в ямі тліти. В другім випадку горіння скінчилось на півтори години раніше. Втрати йоду були такі:

Повільне горіння	61%
Швидке „	66%

Надалі, намагаючись досягти зменшення втрат під час спалювання, визначили за доцільне вжити способу, що з нього користають в аналітичному визначенні йоду, тобто спалювати після попереднього збризкування розчином лугу. Дві спроби з тією самою водорістю по 100 г з кількістю 0,2% йоду спалювали в залізній трубі завширшки 10 см, поставленій на рідкій залізній сітці, укріпленій на штативі. Наслідки мали такі:

а) незбризкана водорість: добуток вугілля 45,5 г з кількістю йоду 0,27%; втрата 38,5%;

б) водорість збризкана 20 см³ 1,5% ідкого калію і потім просушена: добуток вугілля 43,25 г з кількістю йоду 0,318%; втрата 31,5%.

Дальшу спробу робили з кількостями водорості по 10 кг, спалюючи їх в однаковій обстанові. Збризкували з бризкавок сільсько-господарського зразка. Брили водорість першого промислового рейсу з кількістю йоду 0,422%.

а) Незбризкана водорість: добуток вугілля 4,1 кг з 0,730% йоду. Втрата 29%.

б) Збризкувана 3 л 5% розчину ідкого натрію (1,5% від ваги водорості). Добуток вугілля 4,1 кг з 0,756% йоду. Втрата 26,5%.

в) Збризкана 3 л 10% розчину ідкого натрію (3% від ваги водорості). Добуток вугілля 4,1 кг з 0,77% йоду. Втрата 25%.

У додаток до вищесказаного треба зауважити, що спалювання філофори до вугілля, а не до попелу набагато полегшує даліше перероблення добутого матеріалу: вугілля виходить легке (питома вага близько 0,3), порувате, а цього не можна сказати про попіл, що далеко густіший (питома вага 0,6—0,7), туго пропускає воду, осідає на дно апаратів Шаукса густою масою, і його дуже важко звідти видобути.

Крім того, виполоскане вугілля можна вживати в певних виробництвах замість кістяного вугілля.

Можна використовувати його і як паливо: вуглецю в ньому не менше як 50%, і його теплотвірна здатність — близько 4000 калорій.

Питання про те, куди і в якій формі дівається йод, що частково втрачається в процесі спалювання, досі не з'ясовано. Фелленберг пояснює втрати йоду під час спалювання водорості випаровуванням його в процесі розкладу органічних йодопохідних.

Щоб з'ясувати, чи йод випаровує в елементарній формі, чи в формі якихось органічних сполук, а також щоб визначити баланс утрат, ми проектуємо організувати спроби. Втрата під час споліювання філофори понад 50% дуже велика, як рівняти до втрат під час спопелювання катрану приморського (10—20%)¹. Це знов таки можна пояснити, мабуть, тим, що йод, у катрані приморському буває переважно в формі неорганічних сполук.

Процес руйнування органічної речовини філофори через звуглювання її подібний до процесу сухого перегону водорості, що його, за літературними даними, вживається в Америці. Останній метод, на нашу думку, є найкращий, щоб зменшити втрати йоду, не кажучи вже про те, що він дає низку цінних продуктів.

IV. Перероблення вугілля з філофори

Вугілля, добуте способом спалювання водорості або способом сухого перегону, надходить на завод, де з нього добувають йод.

¹ Лясота. Весник фармации, 8 (1928)

Насамперед ми вивчили вплив температури на виполіскування вугілля. Виявлено, що коли виполіскувати холодною водою, лишається до 16% йоду невилосканого, і вилоскати його можна тільки гарячою водою.

У невеличкому, кустарного зразка, виробництві, організованому при Хеміко-радіологічному інституті ми вивчали процес виполіскування в переробленні попелу від водоростей експедиції проф. Аверкієва¹ (перероблено 2800 кг), а також і вугілля, що добули ми спалюючи водорість 1 рейсу 1930 року (1,1 т).

Виполіскування ми робили в 6 бочках із вкладним гратчастим дном гарячою водою (70—90°), перепускаючи її методично через усі бочки. При цьому виходив розчин міцністю 10—12° Вє, що ми його звичайно трохи випарювали. У вугіллі, що лишалось після виполіскування, було 0,02—0,05% йоду.

В умовах ширшого виробництва випарювати розчин вважаємо за річ зайву.

Після виполіскування розчин фільтрують, дають йому встоятися, закислюють і додають оксидника. На 100 л розчину ми клали 1,5 кг концентрованої сульфатової кислоти. Звертає на себе увагу дуже мала лужність цих розчинів (близько 1—2 соди на 1 л).

З оксидників ми випробували: залізоIII-хлорид, бертолетову сіль із залізоIII-хлоридом (спосіб Писаржевського², хромпик, натрій-нітрит, перманганат, хлорове вапно. Найкраще виявила себе: бертолетова сіль із залізоIII-хлоридом, залізоIII-хлорид, хромпик та нітрит,—їх можна додавати не боючись, що виділяться інші галогени. Від нітриту дуже багато виділяється азотистих оксидів, а це шкодить на здоров'я, як з ним працювати.

Кислоти та оксидники додавали в скляних балонах або в олив'янім баку. У дальшій переробленні ми кристаліси з двох методів: відганяли йод з розчину парою і вживали так званого „гасового“ методу. Останній метод такий: розчин після додавання кислоти та оксидника устоюється аж поки осіде йод. Рідину, що в ній є близько 15% початкової кількості йоду, екстрагують гасом, а осад відсмоковують і сушать. Після кількох екстрагувань гас обробляють розчином луку, що зв'язує йод, розчинений у гасі. Закисливши цей розчин, маємо осад йоду. Цим способом йод добувають у формі мулкої маси, де все таки є механічні забрудники, що змулюються в розчині (крім гіпсу, що осідає від сульфатової кислоти). Надто неприємна домішка гасу, і її досить важко збутися. Зваживши той факт, що за даними М. І. Коршуна³, частина йоду йде на йодування гасу, ми вирішили цей метод облишити і перейти до способу безпосереднього відганяння йоду від рідини.

¹ Зберігалась з 1927 р. на складі Укрмедторгу в Одесі.

² Ж. Р. Ф. Х. О., 47, 2057 (1915).

³ Ж. Хим. Пром., VII, 10, 701 (1930).

Йод дуже легко випаровує з водяною парою. Пружність його пари при температурі кипіння води близько 35 мм. Практично виявилось: щоб цілком відділити йод від рідини, де є на 1 л від 4 до 12 г йоду (якщо міцність розчину буде від 13 до 25° Вé), треба витратити на 1 кг йоду 30—50 кг пари, а на нагрівання розчину та втрати 30—70 кг, разом від 60 до 120 кг пари на 1 кг йоду.

Зручності способу переганяти йод парою чималі: йод не забруднюється від механічних домішок, виходить зразу дрібно-кристалічний, легко відсмоктується й легко висихає. Сама операція перегону не важка і відбирає мінімум робочої сили. Втрати при цьому незначні (5—10% як до обставин).

Переважну масу попелу та вугілля ми переробляли цим способом. Переганяли з олив'яного бака, куди впускали гостру пару з казана. Охолодник був зроблений із широкої й довгої скляної трубки. Трубка, що сполучала бак з охолодником, була олив'яна завдовжки близько 1 м і завширшки близько 30 мм. Остаточно охолоджувалась пара в скляних приймищах, охолоджуваних зокола водою.

Оливо помітно розчиняється в гарячій розчині йоду. Приміром, коли нагрівали олив'яну платівку 58 см^2 з надвишком йоду та 100 см^3 води протягом $2\frac{1}{4}$ год. при температурі 93°, розчинилось 0,68% олива. Такою самою спробою, зробленою в 30% розчині сульфатової кислоти з наявністю надвишку йоду виявлено за 5 годин втрату в вазі платівки лише на 0,15%. Отже, тут очевидне захисне діяння йонів сульфатової кислоти на розчинність олива в розчині йоду.

Це захисне діяння сульфатні води очевидно виявляли і в наших спробах перегону з олив'яного бака, бо остача після перегону давала лише слабку реакцію на оливо, і бак витримав 55 перегонів без помітного роз'їдання; це пояснюють також тим, що головна маса йоду випаровує з першими порціями перегону. Далеко шкідніше позначається присутність олива у вивідній трубці, що йде до охолодника: вона помітно розчинилась і йод забруднився оливом.

Аналіз йоду, добутого в цих умовах:

ціану немає; остача після відгону йоду при 300°—1,9°/о;

хлору немає; остача після відгону йоду при

прожарюванні 1,4°/о

1 г йоду, розчиненого в 25 см^3 10°/о-ного натрій-тіосульфату, дає помітний осад.

Після цього ми сконструювали й випробували колонку для бузупинного відгону йоду з розчинів. Колонка ця була складена з ганчарної труби 25 см у діаметрі і 75 см заввишки, сповненої скляними кулями (колбами) діаметром близько 10 см. Ця верхня частина колонки закривалась череп'яною покришкою з двома отворами: для впускання розчину й для відвідної скляної трубки. Нижня частина колони була складена з 5 олив'яних фарілок

які звичайно бувають в апаратах цього зразка. Вишина спідньої олив'яної частини 50 см.

Завдяки такій конструкції в горішній частині колони можна було відділяти розчин, що безупинно стікає назустріч парі, від головної маси йоду, і він надходив в олив'яну частину апарата уже бідний на йод, не виявляючи помітного діяння на оливу.

Колона безперервного діяння виявила себе в роботі, як дуже досконалий апарат, що ним можна швидко й цілком відганяти йод. Співвідношення поміж відгонюваним йодом і витратою пари тут має бути далеко менше, ніж коли відганяти з бака, бо в горішній частині колони ми маємо весь час велику концентрацію йоду. На жаль через брак достатньої кількості матеріалу на час пускання колони ми не могли визначити практично цього співвідношення. Відвідна трубка, як сказано, була в колонці скляна.

Ось аналіз йоду, добутого через колону безперервного діяння:

Ціану немає; остача при 300° 0,48%.

Хлору немає; остачі при прожарюванні немає; і з розчиняється в 25 см³ 10%-ного гіпосульфїту з легкою каламуттю.

На принципі безперервного перегону йоду у вищесказаному апараті ми гадаємо впорядити роботу й на дослідному заводі.

Добутий після відгону йод ішов далі на нутч, а потім на просушування на склі в олив'яних сушарках із якоюсь гігроскопічною речовиною.

У розчині, що витікає з колони, є невелика кількість, якої ми точно ще не визначили, бром (близько 0,1%); його можна перепустити через спеціальну колонку для відгону й ректифікації бром. Питання про бром ми надалі проектуємо опрацювати.

На підставі вищесказаного спробного добування йоду на невеликій дослідній установі в ХРІ проектують таку схему йодового виробництва.

Вугілля, добуте від спалювання філофори на відкритому місці за містом у канавах, печах, або ж добуте способом сухого перегону, звозять на заводський склад. Звідци його подають на елеватор, що транспортує вугілля у виполіскувальні апарати (дифузори).

Для заводського перероблення байдуже, як буде добуто вугілля; щоб перейти з методу спалювання до методу сухого перегону, треба спорудити лише злагоду для сухого перегону.

Після виполіскування гарячою водою вугілля навантажують у вагонетки і відвозять у двір; тут воно лежить у купах, і його можна використовувати і як паливо, і на перероблення, як адсорбент.

Розчин, що витікає з дифузорів, потрапляє в устійник, а потім у реакторний відділ, де до нього додають кислоти та оксидники і передають на колонку безперервного діяння для відгону йоду. Йодна пара частково конденсується в трубчастім охолоднику

і остаточно в збірнику, де йод осідає на дно і періодично відділяється від водного розчину йоду, що йде знов на перегін.

Вогкий йод іде на нутч, а потім його сушать і запаковують. Рідину, що витікає з колонки, можна використати на відгін бромю; це роблять також у колонці безперервного діяння. Після цього розчин нейтралізують вапном і подають у каналізацію.

Як бачимо, в цій схемі немає утилізації солей калію. За такою схемою найшвидше й просто переходять до добування йоду, тобто найціннішого продукту в досить чистій формі. А утилізація солей калію зв'язана з додатковою витратою палива і ускладняє процес дробних кристалізацій, де неминучі втрати йоду.

Останнього часу почали з'являтися проекти спорудження механічних печей для звуглювання філофори з попереднім штучним просушуванням її.

Справа в тому, що і з економічного і з виробничого погляду природне сушіння філофори та її спалювання на промислах має присутні хиби. Перевіз за 15—20 км мокрої водорості і назад вугілля коштує дуже дорого. Ближче до міста палити не можна через ідкий дим від спалюваної філофори.

Ручна праця в сушінні та спалюванні також дуже дорога. Уникнути втрат йоду дуже важко, бо коло спалювання великих мас працює некваліфікована робоча сила, і воно йде при мінливих метеорологічних умовах. Технічний нагляд утруднюється через віддаленість місця спалювання. Отже, треба визнати за доцільне спорудження печей для звуглювання філофори поруч із заводом, з утилізацією, або, попервах, спалюванням продуктів сухого перегону.

З обчислень бачимо чимале зменшення вартості експлуатації таких печей порівняно до промислового спалювання.

А головна перевага звуглювання в печі та, що можна досягти бажаного нагріву і таким способом зменшити втрати до мінімуму.

Надійшло до редакції
15/XI 1932 р.

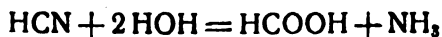
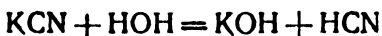
К ВОПРОСУ ОБ ОМЫЛЯЕМОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНЫХ ЦИАНИДОВ ПРИ ВЫПАРИВАНИИ.

И. М. Носалевич

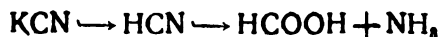
Литературные данные по исследуемому вопросу не отличаются полнотой, повидимому, качественная простота процесса омыления создавала видимость изученности, благодаря чему внимание исследователей на предлагаемом вопросе останавливалось редко. Из последних работ можно отметить только работу, изучавшую сравнительную омыляемость различных щелочных цианидов, в зависимости от атомных весов щелочей.

Единственная встретившаяся работа, изучавшая количественную сторону первой стадии процесса омыления, является работа по изучению гидролиза водных растворов цианистого калия Schild's'a¹. Автор, на основе изучения гидролиза слабых растворов цианистого калия, дает константу равновесия реакции гидролиза. Каких бы то ни было работ, дающих хотя бы самые ориентировочные данные к расчетам выпаривания растворов цианистого калия в вакууме или без вакуума, автор предлагаемой работы не встречал. Вот почему возникла эта работа. Ее цель дать хотя бы ориентировочные факторы омыляемости, количественную зависимость между омыляемостью, концентрацией растворов и вакуумом, под которым ведется процесс выпаривания.

Прежде всего следует остановиться немного на качественной стороне процесса. Повидимому, процесс омыления происходит по следующим последовательно связанным реакциям:



При избытке растворителя, т. е. воды, мы будем иметь схему:



т. е. мы будем приближенно иметь последовательную реакцию первого порядка. При повышенных концентрациях это будет, вероятнее всего, реакция третьего порядка, так как наименьшей скоростью обладает именно реакция омыления — реакция тр-

¹ Zt. f. Phys. Chem., 12, 167 (1893).

тьего порядка; реакция гидролиза в этих условиях протекает достаточно быстро. Поэтому, для слабых растворов не следует ожидать большой зависимости омыляемости от концентрации растворов, тогда как для концентрированных растворов эта зависимость должна проявляться достаточно заметно.

Роль вакуума может быть качественно легко учтена, так как вакуум дает понижение температуры кипения выпариваемого раствора, а, следовательно, и понижение температуры реакции омыления, что должно достаточно серьезно сказаться на скорости этой реакции. Таковы основные теоретические предпосылки к данной работе.

В настоящей работе разрабатываются следующие вопросы:

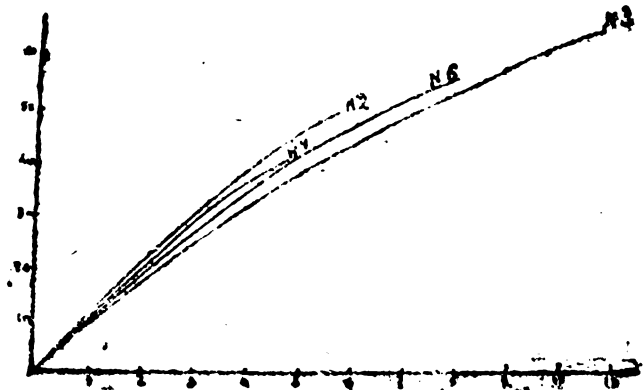
1. Наметки скоростей реакции омыления для различных концентраций растворов при температурах кипения растворов.
2. Зависимость омыляемости от вакуума.
3. Зависимость омыляемости от концентрации.
4. Зависимость омыляемости от концентрации при различных вакуумах.

Методика работы при разрешении приведенных вопросов применялась следующая: в первом случае, при определении скоростей реакции омыления при различных концентрациях подерживалась в каждом отдельном опыте постоянная концентрация, тогда как во всех остальных опытах концентрация непрерывно менялась, благодаря тому, что растворы выпаривались. Осуществлялась спроектированная методика для первой серии опытов следующим образом: водный раствор щелочного цианида определенной крепости нагревался при температуре кипения в течение нескольких часов, при чем так, что температура, концентрация и давление оставались неизменными. Через определенные промежутки времени отбирались одинаковые объемы жидкости и титровались децинормальным раствором азотнокислого серебра. Уменьшение содержания циана, отнесенное к первоначальному содержанию, дает омыляемость раствора, выраженную в процентах. Эти цифры наносятся на кривые в координатах: время, омыляемость.

Для опытов применялся следующий прибор: полулитровая колба закрыта пробкой с тремя отверстиями: для обратного поставленного холодильника, с сильно развитой поверхностью охлаждения, для термометра и для стеклянной трубки, входящей до дна, запирающейся пробкой, служащей для отбора проб жидкости. Верхняя часть холодильника соединялась посредством пипетки на 50 см³ с приемником, в который налит дунормальный раствор серной кислоты, служащей для улавливания аммиака. Колба нагревалась на электрической песчаной бане. Колебания температуры за все время опыта не превышали $\pm 0,2^\circ$. Время отбора проб измерялось точным секундомером с минутной и часовой стрелками. Проба отбиралась в количестве 5 см³. По окончании опыта измерялся объем нахо-

дящейся в колбе жидкости, при чем, в пределах ошибки измерения, он отвечал первоначально взятому объему за вычетом объема отобранных проб. Было проведено пять опытов с растворами различной крепости цианистого калия без всяких добавок. Они приведены в таблице 1 и на графике 1. Анализируя график, мы видим, что зависимость процента омыления от крепости раствора имеет место; она слабо выражена для слабых растворов 0,4 н и 0,5 н и достаточно явственно для 1,76 н и 2,7 н растворов. Но, впрочем, кривые скоростей настолько близки друг другу, особенно в первые часы, что можно принять градиент скорости почти постоянным для всех испытываемых концентраций в продол-

График № 1



жение первых трех часов (особенно учитывая возможные неточности опытов). Для первых трех часов градиент скорости можно принять 10% в час. При дальнейшем течении процесса скорость реакции заметно падает, при чем наиболее сильно для наиболее концентрированных растворов и значительно менее сильно для слабых растворов.

В связи с тем, что реакция гидролиза связана с заметным возрастанием концентрации гидроксильных ионов, а вторая реакция, кроме того, ведет к образованию аммиака, возникло предположение, что повышение щелочности понизит гидролиз, что отразится и на омылении раствора.

Кроме того, учитывая то, что в производственной практике придется иметь дело с растворами щелочного цианида с некоторым избытком непрореагировавшей щелочи, возникла мысль о целесообразности нескольких опытов выпаривания раствора щелочного цианида с добавкой определенных количеств летучей или нелетучей щелочи. Опыты №№ 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12—посвящены именно этому вопросу. Результаты этих опытов мы можем видеть в таблице 1 и графике 2.

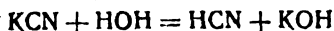
Для этих опытов характерна следующая особенность: кривые скоростей реакций омыления имеют перегиб, указывающий на то, что при известных соотношениях концентрации гидроксильных ионов и неразложившихся цианидов происходит повышение скорости омыления. Учитывая роль гидроксильных ионов

при омылении нитрильной формы синильной кислоты, эти данные довольно понятны. Понятно также, что в случае едкой щелочи вместо аммиака и в случае повышенных количеств аммиака, этот перегиб кривой скорости омыления должен быть особенно ярок. В действительности это мы и имеем в опыте № 10 и несколько менее ярко в опыте № 7. Средний градиент скорости реакции почти не меняется по сравнению с градиентом предыдущей серии опытов. Особенно в первых часах. Впрочем в первые часы можно отметить едва заметное понижение градиента, не выходящее, однако, за пределы точности опыта.

Вывод константы скорости консеквативной

реакции третьего порядка весьма кропотлив. Можно гарантировать только составление дифференциального уравнения¹.

¹ Здесь приводим выводы дифференциального уравнения для скорости консеквативной реакции третьего порядка; пусть мы имеем:

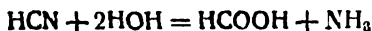


Если количество KCN и воды соответственно А и В, причем в единицу времени образуется х эквивалентов HCN (а, следовательно, и KOH), то тогда:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (A - x) \cdot (B - x) \text{ т. е. } k = \frac{1}{t} \frac{1}{A - B} \ln \frac{B(A - x)}{A(B - x)} = e^{k \cdot t(A - B)}$$

$$\text{или } x = \frac{AB(1 - e^{k \cdot t(A - B)})}{B - A e^{k \cdot t(A - B)}}$$

Берем второе уравнение



Если синильной кислоты образовалось х эквивалентов, а воды мы имеем В — х эквивалентов, то тогда, если образуется у эквивалентов муравьиной кислоты, а, следовательно, омылилось у эквивалентов синильной кислоты, то мы будем иметь:

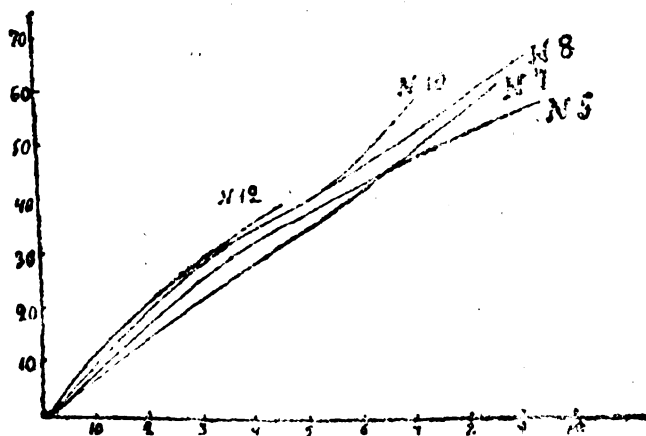
$$\frac{dy}{dt} = K_2(x - y)(B - x - y)^2$$

подставляя значение х, получаем:

$$\frac{dy}{dt} = K_2 \left\{ \left[\frac{AB(1 - e^{k \cdot t(A - B)})}{B - A e^{k \cdot t(A - B)}} - y \right] \left[B - \frac{AB(1 - e^{k \cdot t(A - B)})}{B - A e^{k \cdot t(A - B)}} - y \right] \right\};$$

интегрирование этого уравнения, как уже замечалось, затруднительно.

График № 2



Время от начала опыта в часах	Опыт № 1 0,72 н			Опыт № 2 1,76 н			Опыт № 3 0,46 н			Опыт № 4 0,38 н			Опыт № 5 0,61 н			Опыт № 6 2,7 н		
	см ³	Р	% Ом.	см ³	Р	% Ом.	см ³	Р	% Ом.	см ³	Р	% Ом.	см ³	Р	% Ом.	см ³	Р	% Ом.
0	16,3	—	—	46,3	—	—	20,3	—	—	10,2	—	—	15,7	—	—	71,2	—	—
0,5	15,8	0,5	3,03	43,0	3,3	7,1	18,9	1,4	6,9	10	0,2	2	15,0	0,7	4,4	66,7	4,5	6,3
1,0	15,3	1,0	6,12	40,0	6,3	13,6	18,1	2,2	10,8	9,6	0,6	5,9	14,5	1,2	7,6	63,2	8,0	11,3
1,5	14,8	1,5	9,2	38,2	8,1	17,5	16,6	3,7	18,2	8,9	1,3	12,7	13,7	2,0	12,7	59,3	11,9	16,7
2,0	14,3	2,0	12,3	35,3	11,0	23,7	15,7	4,6	22,7	8,5	2,7	16,2	12,8	2,9	18,5	56,1	15,1	21,2
2,5	12,8	3,5	21,4	34,4	11,9	26,4	15,6	4,7	23,2	7,8	2,4	23,5	12,1	3,6	22,9	61,6	19,2	26,9
3,0	12,3	4,0	24,5	31,1	14,2	30,7	14,8	5,5	27,1	7,4	2,8	27,5	11,4	4,3	27,4	50,3	20,9	29,4
3,5	11,8	4,5	27,6	30,3	16,0	34,5	—	—	—	7,0	3,2	31,4	11,0	4,7	30,0	45,6	25,6	36
4,0	—	—	—	29,2	17,1	37,0	—	—	—	6,6	3,6	35,2	10,4	5,3	33,6	43,1	77,1	38,7
4,5	—	—	—	26,9	19,4	42,0	12,2	8,1	40	6,2	4,0	39	10,2	5,5	35,0	40,1	31,1	43,5
5,0	—	—	—	25,3	21,0	46,4	12,1	8,2	40	5,9	4,3	42,2	9,8	5,9	37,6	37,7	33,3	46,8
5,5	—	—	—	23,8	22,5	48,5	11,7	8,6	42,2	5,7	4,5	44	9,4	6,3	41	37,6	33,6	47,1
6,0	—	—	—	23,1	23,2	50,1	10,8	9,5	46,8	5,5	4,7	46	9,0	6,7	43	37,6	33,6	47,1
6,5	—	—	—	22,0	24,3	52,4	10,7	9,6	46,8	5,3	4,9	48	8,3	7,4	47	—	—	—
7,0	—	—	—	—	—	—	10,2	10,1	50	5,1	5,1	50	8,0	7,7	49	—	—	—
7,5	—	—	—	—	—	—	9,7	10,6	52	4,8	5,4	53	7,6	8,1	51,5	—	—	—
8,0	—	—	—	—	—	—	9,0	11,3	55,7	4,6	5,6	55	7,4	8,3	53	—	—	—
8,5	—	—	—	—	—	—	9,0	11,3	55,7	4,3	5,9	50,8	7,0	8,7	55,5	—	—	—
9,0	—	—	—	—	—	—	8,6	11,7	57,6	4,2	6,0	59	6,6	9,1	58	—	—	—
9,5	—	—	—	—	—	—	8,0	12,3	60,5	4,2	6,0	59	6,3	9,4	60	—	—	—
10,0	—	—	—	—	—	—	7,6	12,7	62,5	4,2	6,0	59	6,2	9,5	60	—	—	—
10,5	—	—	—	—	—	—	7,1	13,2	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11,0	—	—	—	—	—	—	6,7	13,6	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11,5	—	—	—	—	—	—	6,6	13,7	67,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечание: Рядом с № опыта проставлена нормальность раствора щелочного цианида без добавок. В опыте № 5 добавлено 25 см³ аммиака в № 10 влило 20 см³ 40% раствора едкого калия. В опыте № 11—40, в опыте дует понимать: раствор содержит всего столько-то см³ добавленного вещества

Таблица 1

Опыт № 7 2,09 н			Опыт № 8 0,64 н			Опыт № 9 0,64 н			Опыт № 10 0,56 н			Опыт № 11 0,56 н			Опыт № 12 0,77 н		
Р	% ом.	см ³	Р	% ом.	см ³	Р	% ом.	см ³	Р	% ом.	см ³	Р	% ом.	см ³	Р	% ом.	
2	—	—	16,8	—	—	17,6	—	—	14,7	—	—	14,9	—	—	20,3	—	—
5	0,7	1,3	15,7	1,1	6,5	16,4	4,2	12,5	14,4	0,3	2,0	14,0	0,9	6,0	18,8	1,5	7,4
9	3,3	6,1	14,3	2,0	11,8	14,6	3,0	17,0	13,3	1,4	9,5	13,2	1,7	1,4	17,8	2,5	12,3
2	5,0	9,2	14,3	2,5	14,9	13,8	3,8	21,6	12,7	2,0	13,6	12,7	2,2	14,7	16,6	3,7	18,2
7	7,5	13,8	13,2	3,6	21,4	13,1	4,5	25,6	12,3	2,4	16,3	11,8	3,1	20,8	15,8	4,5	22,2
2	10,0	18,4	12,6	4,2	25,0	12,5	5,1	29,0	11,5	3,2	21,7	11,2	3,7	24,8	15,0	5,3	26,1
3	11,9	22,0	11,8	5,0	29,7	11,7	5,9	33,5	10,7	4,0	27,2	10,3	4,6	30,4	14,2	6,1	30,0
2	14,0	25,8	11,4	5,4	32,2	11,1	6,5	36,9	10,2	4,5	30,3	9,9	5,0	33,2	13,5	6,8	33,2
9	16,3	30,0	10,7	6,1	36,3	10,5	7,1	40,3	9,6	5,1	34,8	9,7	5,2	34,8	12,7	7,6	37,2
9	18,3	33,7	10,3	6,5	38,6	10,1	7,5	42,4	9,2	5,5	37,2	8,9	6,0	40,1	—	—	—
9	20,3	38,5	9,6	7,2	43,0	9,6	8,0	45,5	8,6	6,1	41,2	8,4	6,5	43,5	—	—	—
8	22,4	41,3	9,2	7,6	45,0	9,2	8,4	47,7	8,3	6,6	49,8	8,1	6,8	46,2	—	—	—
9	23,3	43,0	8,8	8,0	47,6	8,4	9,2	52,2	7,6	7,1	48,4	7,4	7,5	50,1	—	—	—
7	25,5	47,0	8,4	8,4	50,0	8,0	9,6	54,5	6,9	7,8	53,0	6,7	8,2	55,0	—	—	—
4	27,8	51,2	7,3	9,5	56,5	7,8	9,8	55,6	6,2	8,5	57,8	6,0	8,9	59,4	—	—	—
4	29,8	55,0	7,0	9,8	58,0	7,3	10,3	58,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	33,0	60,8	6,6	10,2	60,6	6,9	10,7	60,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	35,7	62,1	6,6	10,6	63,0	6,6	11,0	62,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5,6	11,2	66,6	6,2	11,4	64,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5,6	11,2	66,6	5,5	12,1	68,7	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

щелочного цианида. Опыты № 1, 2, 3, 4 и 6 проводились с чистым раствором щ. в. 0,985; в № 7 — 50 см³ того же раствора, в № 8 — 20, в № 9 — 40, в № 10 — 20, в № 11 — 20, в № 12 — 20. Там где указывается „опыт № такой-то, такая-то нормальность“, следствием является нормальность его такая-то.

Интегрирование его приводит к неэлементарным функциям.

Таким образом, повидимому, приходится довольствоваться градиентами скоростей, выведенными по предлагаемым кривым. Основные выводы этой серии опытов сводятся к следующему:

1) скорость реакции зависит от концентрации раствора в большей степени для крепких растворов и в меньшей для слабых;

2) скорость реакции вначале больше для концентрированных растворов, реакция замедляется с большим ускорением, нежели для слабых растворов;

3) введение избыточной щелочи (летучей или нелетучей, — безразлично) почти не оказывает вначале влияния на течение реакции омыления. В конце же происходит перегиб, особенно яркий для нелетучих щелочей, после которого скорость реакции несколько увеличивается;

4) в среднем для растворов крепости около нормального двунормального градиент скорости для первых трех часов 10° на час, т. е. за час омыляется 10° первоначально взятого цианида. Эти же почти данные сохраняются и для растворов, имеющих резко щелочную реакцию, благодаря большому избытку едкой щелочи.

Следующие за этой серией опыты, посвященные выяснению влияния вакуума и различных концентраций под различными вакуумами на потери от омыления при выпаривании, имели резко отличную методику. С одной стороны, благодаря трудности сохранять постоянные концентрации растворов в условиях высоких вакуумов, с другой стороны, учитывая необходимость выяснения картины омыления при непрерывно меняющейся концентрации растворителя, т. е., в условиях реального выпаривания, методика была выбрана следующая: определенное количество титрованного раствора цианида вводилось в колбу Классена, одно горло которой запиралось доходящим до дна колбы капилляром, запаянным внизу, а второе горло — точным термометром. Пароотводная трубка сообщалась с холодильником Либиха и через аллонж с герметизированным приемником, который через систему сушильных турм и вакуумметр соединялся с масляным насосом Фейфера. Колба Классена была выбрана с той целью, чтобы избежать переброса жидкости из колбы в холодильник. Эта цель вполне достигалась.

Под определенным вакуумом, который регулировался вакуумом на тройнике, производилось нагревание и выпаривание. Высота пламени горелки регулировалась так, что каждое выпаривание длилось ровно десять минут. Продолжительность выпаривания от момента зажигания горелки до момента выключения газа, в каждом отдельном случае, контролировалась по точному секундомеру с минутной и часовой стрелками. Изменялась температура паров, под данным вакуумом, она оставалась

почти постоянной для данного вакуума и данной концентрации. Термометр применялся нормальный с паспортом германской палаты мер и весов. Когда выпаривание заканчивалось, колбе давали охладиться, растворяли содержимое колбы, смывали в мерную колбу и титровали пипетированное количество раствора.

Сопоставляя цифры наличия цианида до и после опыта, выводился общий процент омыления за все время выпаривания.

Кроме того, содержимое приемника, после ополаскивания стенок холодильника, также титровалось, но здесь как правило находилась ничтожная часть от общей потери.

Заметные количества обнаруживались только при ненормальном течении выпаривания, когда вакуумными толчками часть жидкости выбивало в холодильник.

Результаты опытов приведены в таблице № 2 и в графиках № 3 и № 4.

Должно заметить, что было обращено внимание на сохранение возможно большей точности опытов; с этой целью, помимо указанных выше предосторожностей, как окончательная, принималась цифра средняя из двух, а в некоторых случаях, из 3 опытов.

Как видно из таблицы и графика, испытывались растворы следующих крепостей: 6 н, 4,6 н и 3,2 н, при вакуумах в 20 мм, 40 мм и 80 мм. Отдельно в таблице 3 приведены температуры паров, кипящих

растворов различных концентраций при различных вакуумах.

Приведенные графики заставляют прийти к таким выводам: с повышением вакуума процент омыления падает; в изученных пределах почти линейно; если предположить и в дальнейших

График № 3

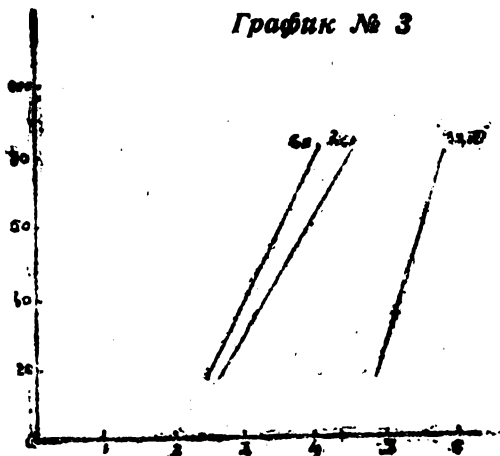
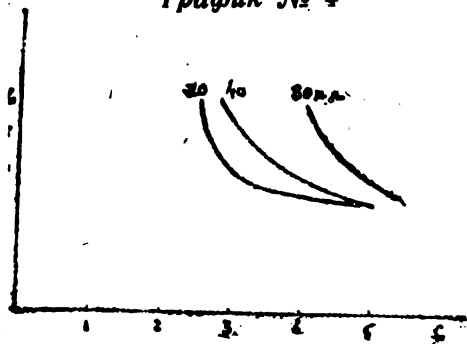


График № 4



линейное падение омыляемости, то мы получим довольно высокие проценты омыляемости при весьма высоких вакуумах, достигающих до абсолютного. Вполне возможно, что имеет место некоторый минимум омыляемости. Этот минимум с одной стороны может зависеть от образования стойкого аэрозоля воды, на котором сорбирована синильная кислота. При конденсации паров и уносе аэрозоля за пределы приемника, неомыленная синильная кислота выходит за пределы контроля. С другой стороны минимум этот должен зависеть от концентрации, так как при низких концентрациях гидролиз будет значительно более заметен и, кроме того, унос синильной кислоты данным количеством растворителя в абсолютных выражениях постоянен, а, следовательно, для различных концентраций унос, выраженный в процентах, будет тем ниже, чем выше концентрация раствора.

Автор, конечно, не может взять на себя ответственности за ход кривой ниже 20 мм вакуума, но все же можно было бы предполагать перегиб вблизи 20 мм и несколько более плавный спуск к оси, с пересечением ее не в нулевой точке.

Таблица 2.

Омыление растворов при выпаривании под вакуумом

	Вакуум								
	80 мм			40 мм			20 мм		
	№№	% ом.	ср.	№№	% ом.	ср.	№№	% ом.	ср.
3,2 м	1	5,86	5,78	3	5,22	5,26	5	5,47	4,93
	2	5,70		4	5,30		6	4,41	
4,6 м	7	4,23	4,44	10	3,48	3,45	13	2,66	2,66
	8	4,00		11	3,00		14	2,66	
	9	5,00		12	3,89				
6,0 м	15	3,20	4,01	18	3,20	3,09	21	2,50	2,52
	16	4,42		19	3,19		22	2,13	
	17	4,42		20	2,77		23	2,95	

Таблица 3

	Вакуум								
	80 мм			40 мм			20 мм		
	№№	Т°	ср.	№№	Т°	ср.	№№	Т°	ср.
3,2 н	1	65	66	3	53	53	5	45	47
	2	66		4	53		6	49	
	2'	68		4'	52		6'	48	
	2''	66							
4,6 н	7	65	66	10	54	53	13	49	47
	8	66		11	51		14	48	
	9	66		12	54		14'	45	
6 н	15	68	67	18	53	54	21	47	48
	16	67		19	55		22	49	
	17	66		20	54		23	48	

Сущность этих зависимостей представляет из себя ничто иное, как зависимость скорости омыления от температуры, так как уже оговаривалось, что продолжительность выпаривания бралась строго одинаковая для всех опытов. На основании тех же экспериментальных данных, возможно построить кривые зависимости процента омыления от концентрации при различных вакуумах. График 4 дает эти кривые. Здесь достаточно четко видна зависимость процента омыления от концентрации раствора. Зависимость значительно более яркая, нежели в первой серии опытов, проводящейся при постоянной концентрации и при нормальном давлении. Это зависит, повидимому, от того, что в данном случае брались иные значительно большие концентрации; моль цианида, проходя в процессе упаривания растворителя целую гамму концентраций, находится в соприкосновении с некоторой данной массой растворителя больший интервал времени, в случае разбавленных растворов, нежели в случае концентрированных, и здесь с одной стороны проявляется большая продолжительность соприкосновения единицы веса цианида с единицей веса воды, а с другой—не устраняются несколько повышенные начальные скорости омыления, зависящие от высоких концентраций, благодаря тому, что в процессе выпаривания раствор проходит через все концентрации от данной до нулевой (по растворителю). Приведенные кривые, повидимому, должны быть подобны кривым скоростей омыления, так как концентрация в указанном выше смысле эквивалентна продол-

жительности выпаривания. Таким образом, на основании проведенных опытов мы можем сделать следующие выводы: при выпаривании растворов цианидов:

1. чем выше концентрация, тем ниже процент омыления;
2. при нормальном давлении градиент омыляемости 10% час.;
3. чем выше вакуум, тем ниже процент омыления;
4. на исследованном участке вакуумов, зависимость между вакуумом и омыляемостью линейная с градиентом падения омыляемости $0,32\%$ на 10 мм вакуума;
5. судя по характеру кривых зависимости между вакуумом и омыляемостью, имеет место довольно значительная омыляемость при вакуумах, приближающихся к абсолютному (особенно для слабых растворов);
6. судя по кривым зависимости омыляемости от крепости растворов, при повышении концентрации выше $4,5$ н— 5 н омыляемость падает с малым градиентом, так, что оптимальной концентрацией раствора цианистого калия, идущего на выпарку, следует считать $4,5$ — 5 н раствор.

Надійшло до редакції
13/XII 1932 р.

ÜBER DIE VERSEIFUNG DER WÄSSERIGEN ZYANIDLÄUGEN- LÖSUNGEN BEIM VERDAMPFEN

I. M. NOSALEWICZ.

Auf Grund ausgeführter Versuche können wir beim Verdampfen der Zyanidlösungen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Je höher die Konzentration ist, um so niedriger ist der Prozentsatz der Verseifung.
2. Bei normalem Druck ist der Verseifungsgradient 10% pro Stunde.
3. Je grösser das Vacuum, um so niedriger ist der Prozentsatz der Verseifung.
4. Die Abhängigkeit der Verseifungsfähigkeit vom Vacuum ist im untersuchten Vacuumbereiche geradlinig, wobei der Gradient des Abfallens der Verseifungsfähigkeit $0,32\%$ auf 100 mm Vacuum beträgt.
5. Nach dem Charakter der Abhängigkeitslinien zwischen Vacuum und Verseifungsfähigkeit zu urteilen findet, besonders bei schwachen Lösungen eine recht starke Verseifung statt, bei einem Vacuum, das dem absoluten nahe kommt.
6. Nach den Abhängigkeitskurven der Verseifungsfähigkeit von der Stärke der Lösungen zu urteilen fällt die Verseifungsfähigkeit, beim Anwachsen der Konzentration über $4,5$ bis 5 N¹, mit einem geringen Gradienten, so dass als optimale Konzentration der zur Verdampfung bestimmten Zyanidlösung eine Lösung von $4,5$ bis 5 N¹ anzusehen ist.

СУХИЙ ПЕРЕГІН ЧОРНОМОРСЬКОЇ ФІЛОФОРИ

В. Ф. Опоцький, Г. Б. Фішер і А. Ф. Тюльпіна

(З йодної лабораторії Українського науково-дослідного хеміко-радіологічного інституту в Одесі)

У попередній праці¹ ми вивчили характерні властивості філофори, а саме: невимивність йодидів холодною та гарячою водою, стійкість філофори проти природної ферментації та зв'язаного з нею саморозігрівання. Доведено також, що коли спалювати філофору, маємо далеко більші втрати йоду, ніж коли спалювати водорості далекосхідні та біломорські. Ці особливості філофори дали нам підставу твердити, що в філофорі йод міститься у вигляді органічних нерозчинних у воді сполук, що лише насилу піддаються гідролізові, зате легко розкладаються, коли філофора горить.

У цій праці ми поставили собі за ціль вивчити термічний розклад філофори, з обліком добутку йоду та органічних продуктів сухого перегону.

Насамперед здалося цікавим знайти ту температуру, з якої починається розклад йодопохідних. Для цього наважку філофори нагрівали в мідному тиглі, в сушильній шафі, з температурами від 100° до 200° протягом 1—4 годин. Після цього визначали остачу і вміст у ній йоду, що його витягли розробляючи гарячою водою. Вміст йоду в філофорі визначали за методом Ленца².

Головні результати проб I—II показані на діаграмі 1 (крива IV). Помітний розклад органічної йодовмісної речовини філофори починається вже при температурах коло 140—150°, залежачи також від часу нагрівання. При 200° процент мінералізованого йоду доходить до 70, майже не змінюючи цієї величини в часі, починаючи з двогодинного нагрівання.

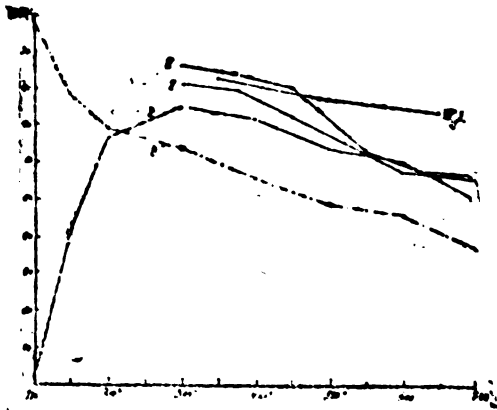
При 250°—300° починається процес сухого перегону, з виділенням летких речовин. Діаграма 1 дає зведення ряду проб, проведених, починаючи з 300°, з обліком кількості газів, добутку вугілля, вмісту йоду у вугіллі і проценту його виполіскування (4 серії проб).

¹ Добування йоду з філофори*. Цей журнал, стор. 212.

² Звуглення при наявності КОН та виполіскування вуглини—див. працю проф. Комаровського (цей журнал, стор. 151).

Проби першої та другої серії провадилося в скляних тяжко-топких трубках, запаяних з одного кінця, з наважками філофора в 10 г. Нагрівалося трубки в електричній трубчастій печі, температуру виміряли термоелектричним пірометром. Продукти сухого перегону збиралися в колбі Вюрца, зовні охолоджуваній холодною водою; об'єм газів вимірялося при хатній температурі (15°). Третю серію проб провадили з наважками філофора в 150 г, щільно набиваної в залізну трубку 35 мм діаметра і 650 мм завдовжки, також нагріваної в електричній печі. Довжина засипки 320 мм.

Діаграма 1



I	вихід йоду в пробах	№ 12 — 16
II	" " " "	№ 17 — 22
III	" " " "	№ 23 — 25
IV	" " " "	№ 26 — 30 та 1—11
IV'	" " " "	№ 26 — 30, 1—11

від найбільшого його вмісту коло 80% при 300° до 53% при 700°. Добуток же вугілля поступінно спадає (III серія).

У пробах 23—25, де брали товстий та довгий шар філофора, доводилося витратити понад 3 години на нагрівання філофора, поки термометр, уставлений в середину шару філофора, показав потрібну температуру.

Через збільшення розміру трубки проти попередніх серій втрати йоду при відповідних температурах тут менші — очевидно, леткі йодосполуки, проходячи крізь шар водорості, розкладаються, залишаючи йод.

Проведено також аналіз газів при різних температурах сухого перегону (300°, 375°, 550°, 625° і 700°). Гази склалися з таких складових частин у різних кількостях, що мінялися з температурою сухого перегону: вуглекислого газу від 13 до 45%, важких вуглеводнів від 0,8 до 3,8%, вуглець-II-оксиду від 4,3 до 12,2%, водню від 6 до 46%, метану від 3 до 38%, азоту від 8 до 54%.

У пробах 17—25 провадили облік газів; на 100 г філофори виділяється від 2 до 8 л залежно від температури.

Проби 26—30 провадили в тонкостінній залізній трубці з діаметром 24 мм, довжина засипки 320 мм, засипаючи по 70 г філофори, щільність якої таким чином становила коло 0,5 г/см³.

Нагрівання провадили, поки цілком припинялося виділення газів, на що треба було, як до температури, від 1,5 до 3,5 годин; наслідком довгочасного перебування водорості в печі в цій серії добутки йоду трохи знижені проти попередніх.

У пробах 20—30 провадили облік смоли та підсмольної води і, як сказано, нагрівали доки припинялася течія газів, що їх промивали в розведеній сульфатовій кислоті, щоб утримати амоніак, і в розчині ідкого натрію, щоб увібрати водень-сульфід.

Коли закінчили сухий перегін, виміряли об'єм підсмольної води плюс смола та її питому вагу (за приймач під час сухого перегону правила колба Вюрца, охолоджувана льодовою водою), а потім вливали в неї сульфатової кислоти, що правила за вбирача для амоніаку. Тоді виділялася помітна кількість вуглекислого газу, що походив з амоній-карбонату, утвореного з амоніаку та вуглекислого газу під час сухого перегону (осідає у вигляді кристалів на стінках колби Вюрца). Після закислення смола спливає вгору і її можна відділити від підсмольної води. Збовтано кілька разів підсмольну воду з петролейним ефіром, щоб витягти всю смолу, і тоді сполучено всі ефірові витяги; після цього ми відганяли ефір зваженої колбочки і визначали таким чином добуток смоли. Підсмольну воду переганяли до невеликого об'єму з колби Вюрца. Перегін нейтралізували титрованим лугом, і витрачена кількість см³ лугу правила за міру кислотності підсмольної води. Нейтралізований перегін ішов на визначення ацетону та метилового спирту. Ацетон визначалося за Деніже ваговим способом у шоттівських поруватих тиглях¹, а метиловий спирт за Бланком та Фінкельбаймером², при чому треба зауважити, що за цим способом визначалося, звичайно, й інші легко окисовані речовини. Залишок у колбі Вюрца переганяли з лугом; амоніак та органічні основи вловлювали титрованою кислотою.

З розгляду діаграми 2, де зведено дані цих проб, видно, що з збільшенням температури зростає кількість виділеного амоніаку з смоли, решта ж речовин міститься в перегоні кількостями, що залежать від температури сухого перегону.

Ми визначали також адсорбційну здатність вугілля та його елементарний склад.

Адсорбційну здатність вугілля при різних температурах визначалося за методом Пентенгова³ і виявлено, що вона дуже мізерна.

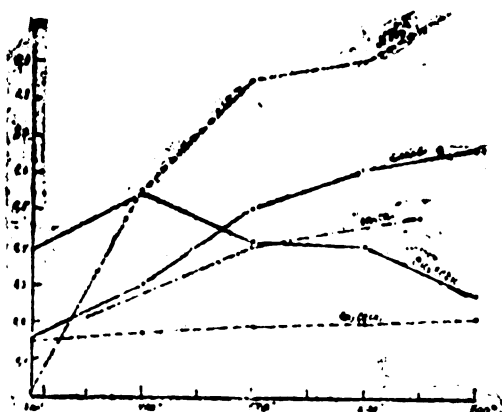
¹ Метод побудований на осаджуванні ацетону за допомогою HgSO₄ в кислому розчині.

² Ber., 39, 1326 (1906). (Окисація хромовою сумішшю в певних умовах).

³ Праці Д.Г.У., (1927)

Елементарним складом своїм вуглі ці після екстрагування досить багаті на вуглець і їх мабуть можна вживати як паливо.

Діаграма 2



Щоб вивчити смолу ми провели сухий перегін філофори з залізної циліндричної реторти 75 мм діаметром, 550 мм завдовжки, нагріваної електрикою, набираючи 912,5 г філофори за два заходи; температура 500°; тривалість перегону 6 год. 30 хвилин.

З 1825 г філофори добуто вугілля 853 г (46,7%), смоли та підсмольної води одержано 605 см³ питомої ваги 1,05. Після закиснення, підсмольну воду збовтали з петролейним ефіром. Ефіровий витяг випарили і зали-

шену смолу зважили: вийшло 11 г смоли, що її розігнали на фракції з маленької колби Вюрца, при чому одержано такі фракції:

До 150°	2,25 г	20%
Від 150 до 250°	4,65 г	42%
" 250 " 350°	2,30 г	21%
Пек	2,25 г	12%
Втрата	0,55 г	5%

11 г 100%

Фракція 250—350° застигає при звичайній температурі. Всі фракції забарвлені в більш-менш темний колір і неприємно пахнуть. Горять кіптявим полум'ям. Дають реакції:

- 1) Розчинність у ідкому натрії — часткова.
- 2) Нітрування йде енергійно.
- 3) Сульфування також.

Втрати йоду під час сухого перегону можуть бути двоякого порядку:

1) Йод залишається в остачі від сухого перегону (в коксі) у вигляді йодорганічних сполук, не розчинних у воді або міцно адсорбованих вугіллям:

2) Йод переходить у підсмольну воду, смолу або газ.

Що йод справді летить з продуктами сухого перегону, показує аналіз смоли та підсмольної води. Смола та підсмольна вода проби 23 показали вміст йоду: смола 3,9 мг і підсмольна вода 0,61 мг.

Крім того, ми провели таку пробу: в скляну запаяну з одного кінця трубку 10 мм завширшки засипали 10 г філо-

фори, з вмістом 0,024 г йоду, потім клали азбестовий клейтух і три шари натронного вапна по 8 см, розділені азбестовими клейтухами. Спочатку, нагрівши до 400—500° вапно, поволі нагрівали філофору, і довели під кінець до 800°; з цією температурою держали 1,5—2 години (трубка стопилася). Розбивши трубку, проаналізували вугілля і три шари вапна:

Вугілля	0,0098 г йоду	40,8%
1 шар вапна	0,0076 . . .	31,6%
2 " "	0,0050 . . .	20,9%
3 " "	0,0001 . . .	0,4%
Втрати	0,0015 . . .	6,3%
0,0240 г йоду		100%

Отже, переважний процент втрати йоду виявлено у вапні, що розклало органічні леткі йодопохідні і затримало йод, зв'язавши його у вигляді йодиду.

У промислових умовах сухий перегін філофори треба буде провадити в печах безперервного чину, де вона переміщатиметься в реторті обертанням реторти, або обертанням шнека в нерухомій реторті. При цьому час перебування філофори в реторті обмежений і не більший за 5—10 хвилин. Отже, наступним нашим завданням має стати вивчення того, як проходить сухий перегін в умовах швидкого його прогріву до різних температур.

Крім того, треба вивчити сухий перегін остач, одержуваних при витяганні агар-агару з філофори, що містять у собі головну масу йоду. Витягання з філофори агар-агару способом виполіскування гарячою водою, наступне сушіння та сухий перегін агарових залишків для одержання смоли, підсольної води та йодовмісного вуглевого залишку, являє собою один з варіантів комплексного перероблення філофори. Цей варіант дає можливість дуже повно використати органічні та мінеральні речовини філофори, і ми маємо намір надалі вивчити його якнайповніше.

Надійшло до редакції
10/1 1933 р.

ОКИСЛЯЕМОСТЬ АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ И ЕЕ УСТРАНЕНИЕ

Д. В. Безуглый и Ф. А. Игнатенко

(Госуд. научно-исследовательский углехимический институт)

По требованиям ОСТ'а аммиачная селитра наряду с отсутствием сульфатов и хлоридов не должна заключать в себе также и веществ, окисляющихся перманганатом, так как присутствие последних представляет существенное неудобство при дальнейшем использовании аммиачной селитры.

Однако, аммиачная селитра, выпускаемая одним из наших заводов, далеко не удовлетворяет в этом отношении требованиям стандарта, что видно из следующих данных:

Таблица 1.

Средние данные анализа амселитры данного завода.

Период времени	Влага в %	NH_4NO_2 в %	NH_4NO_3 в %	Остаток от прокал. в %	Нераств. остатка в %	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl	Проба Абеля
1/II—10	0,7	0,056	99,50	0,061	0,036	Нет	Следы	Выдер.
10—20/II	1,9	0,067	99,36	0,077	0,044	0,0174	.	.
20—28/II	1,95	0,050	99,40	0,096	0,028	Нет	Нет	.
1/III—28	1,52	0,071	99,42	0,078	0,036	Следы	Следы	.
За янв.	1,60	0,064	99,50	0,054	0,041	0,0012	Нет	.
„ декаб.	1,60	0,052	99,50	0,052	0,055	Нет	Нет	.

В этой таблице окисляемость пересчитана на нитрит аммония, в то же самое время проба Абеля во всех случаях показывает отсутствие нитритов.

Это показывает, что окисляемость амселитры ни в коем случае нельзя отнести за счет нитритов, которые и не могут заключаться в селитре, по причине своей нестойкости при температурах упаривания щелоков.

Единственным источником окисляемости, по нашему мнению, являются органические вещества, которые попадают в щелока

вместе с техническим спиртом. Об этом также говорит заявление администрации данного завода, что при работе на аммиачном газе, окисляемость селитры значительно падает, а при работе на синтетическом аммиаке вовсе отсутствует. В таком случае данные о процентном содержании нитритов в амселитре ничего не говорят, их необходимо рассматривать, как величину условную и гораздо целесообразнее было бы заменить ее эквивалентным количеством кислорода. Так как в конце концов источником органических примесей является аммиачная вода, подлежащая переработке на технический спирт, то далеко не безразлично для этого завода в каком количестве эти органические примеси находятся в аммиачной воде, а потому было бы чрезвычайно полезно оценивать поступающие на завод аммиачные воды не только по содержанию в них сероводорода, но и по содержанию органических примесей. В еще большей степени это относится к контролю работы аммиачного отделения.

Обычным показателем качества технического спирта на сегодняшний день является содержание в нем сероводорода, вещества, в смысле окисляемости аммиачной селитры, совершенно безобидного, в тоже самое время не ведется никакого контроля окисляемости технического спирта.

По нашему предложению химиком аммиачного отделения г. Дубровской были произведены анализы аммиачных вод и технического спирта не только на сероводород, но и на окисляемость.

Результаты приведены в таблице 2

Таблица 2

Анализ амводы				Анализ полученного из нее техспирта					
Общая окисл. по кислороду г/л	H ₂ S г/л	H ₂ S в пересчете на кислород г/л	Орган. веществ. выраж. по кислороду г/л	Общая окисл. по кислороду г/л	H ₂ S г/л	H ₂ S в пересчете на кислород г/л	Орган. веществ. выраж. по кислороду г/л	Удалено H ₂ S %	Удалено орган. веществ %
30,39	19,3	9,1	21,90	4,34	1,4	0,66	3,68	92,7	83,3
22,37	23,3	10,9	11,47	2,80	0,7	0,30	2,50	97,0	78,2
34,7	21,4	10,1	24,60	4,00	1,3	0,60	3,60	94,0	85,4
33,7	21,8	10,2	23,50	4,00	0,7	0,30	3,70	96,8	84,3

Цифры этой таблицы весьма показательны в том отношении, что при получении технического спирта от сероводорода избавляются на 92—97%, тогда как от органических веществ всего на 78—85%, а они то как раз и обуславливают окисляемость селитры.

Более систематические сведения имеются об окисляемости аммиачных щелоков; они приведены в следующей таблице:

Таблица 3

Период времени	Уд. вес щелоков	Свободн. NH_3	NH_4NO_2 г/л	NH_4NO_3 г/л	Нитрит азота г/л	Связан. азота г/л	Кислого азота г/л
1—10/II	1,117	1,90	2,90	303,1	0,63	108,3	53,7
10—20/II	1,080	1,40	3,70	275,2	0,81	99,2	49,0
20—28/II	1,113	1,60	4,50	284,7	0,98	103,1	50,9
За февр.	1,112	1,06	3,07	286,4	0,67	102,7	50,9
январь	1,126	1,50	3,30	333,8	0,71	119,5	59,1

Вот такого свойства материал имеется в распоряжении завода для получения аммиачной селитры.

При анализе щелоков, окисляемость их пересчитана на нитриты. Присутствие последних в щелоках возможно, но в очень ограниченном количестве, так что графа с указанием количества нитритного азота имеет только условное значение и данные этой графы было бы целесообразно приводить в кислороде.

Для устранения окисляемости амселитры можно идти разными путями, удаляя органические примеси на разных стадиях производства, а именно:

1. Упразднить существующее аммиачное отделение азотного завода, не подвергать флегму переработке на техспирт, так как это связано с потерями аммиака, большим расходом пара, а самое главное, не дает сырья, пригодного для получения стандартного продукта.

Сам собою напрашивается вопрос, нельзя ли щелока амселитры готовить непосредственно из флегмы и подвергать очистке полученный щелок?

2. Получать техспирт, свободный не только от сероводорода, но и от органических веществ, подвергая более тщательной очистке газ, идущий на получение технического спирта.

3. Получать техспирт по существующей схеме и удалять органические вещества из технического спирта.

4. Удалять органические вещества из щелоков амселитры, сырых или же упаренных до различной концентрации.

5. Удалять органические вещества из полученной селитры.

Разрешение вопроса согласно пункта 1 вносит коренную ломку в существующую схему производства, перенося центр тяжести на очистку щелоков амселитры, обещает значительный экономический эффект и потому представляет значительный интерес.

Получение щелоков амселитры можно представить следующей схемой.

Аммиачная вода после отдувки из нее свободного аммиака, непосредственно поступает на нейтрализацию 40% азотной кислотой, при чем аммиак связывается в нитрат аммония, а сероводород частично выделяется как таковой, частично же окисляется до серы или даже до SO_2 . Органические вещества частично поглощаются выделившейся серой, однако, большая часть остается в растворе.

Существенным недостатком этого способа является недостаточная концентрация NH_3 .

Содержание NH_3 во флегме в 2 раза меньше, чем в техническом спирте, а отсюда более разбавленные щелока.

Однако, из следующего простого пересчета легко увидеть, что экономически выгоднее выпаривание разбавленных щелоков, чем дистилляция флегмы.

При содержании во флегме аммиака в количестве 100 г на л и при расходе 16 т пара на т аммиака, на дистилляцию 1 м³ флегмы надо израсходовать $16 \times 0,1 = 1,6$ т, если же флегму нейтрализовать непосредственно азотной кислотой, то мы введем воды больше на 0,5 т против того количества, какое было бы введено вместе с техническим спиртом.

На выпаривание этой воды необходимо затратить 0,5 т пара, принимая испарительную способность пара равную 1.

Экономия 1,1 т пара на 1 м³ флегмы.

При реализации этого способа возможны следующие затруднения: образование из сероводорода флегмы сульфатов, удаление из щелоков высоко-дисперсной серы, возможность образования политионатов наряду с сульфатом и нитратом аммония и удаление органических веществ из полученного щелока.

Лабораторная проработка этого вопроса и сводилась к выяснению вопроса, в какой мере будут выявляться эти затруднения.

Для опытов была взята флегма с таким анализом:

NH_3	S (общ.)	H_2S	SO_2
83,3 г/л	26,4 г/л	23,97 г/л	0,908 г/л

Азотная кислота для нейтрализации употреблялась техническая с содержанием 55,4% HNO_3 по объему.

Интересен прежде всего характер щелоков, полученных нейтрализацией флегмы в щелочной и кислой среде. Первые напоминают отжатый яблочный сок, фильтруются от выделившейся серы чрезвычайно плохо; будучи отфильтрованы, при стоянии в продолжения нескольких часов опять дают обильную муть, скопляющуюся на дне в виде творожистого осадка; даже упаренные щелока при подкислении выделяют муть. Щелока, полученные нейтрализацией азотной кислоты флегмой, дают хорошо отфильтровываемую серу, но содержат повышенное количество сульфата.

Из соображений устойчивости аппаратуры в заводских условиях необходимо стремиться к нейтрализации в щелочной среде; следовательно в практике придется иметь дело со щелочами, трудно поддающимися осветлению и освобождению от серы, что представляет существенную опасность для поверхности нагрева выпарных аппаратов.

Потеря азотной кислоты в процессе нейтрализации зависит от способа работы.

Потеря азотной кислоты на окисление сероводорода зависит от того, какая часть последнего улетучивается и какая часть окисляется до серы, или же до сульфата.

В наших опытах получились колеблющиеся данные потерь азотной кислоты от 0 в щелочной среде до 17,8% в кислой среде. Потери рассчитывались по азотной кислоте, при чем улетучивание азотной кислоты не учитывалось. Для нашего опыта расход HNO_3 на получение сульфатов равен 90% от всех потерь.

Потери азотной кислоты при упаривании щелоков говорят за то, что в процессе нейтрализации образуются нитраты.

Хотя, по мере приближения продукта к кристаллизации, окисляемость его в пересчете на 100 г селитры падает, однако, освобождаться окончательно от органических веществ не представляется возможным.

Активный уголь не адсорбирует весьма значительных количеств органических веществ из щелоков. Окисляемость полученной селитры настолько высока, что от нее не освобождает даже перекристаллизация, по сульфату селитры также не удовлетворяет стандарту.

Как общий вывод из всего экспериментального материала можно высказать следующий, что получение амселитры непосредственно из флегмы вряд ли найдет применение в заводской практике.

Переходим теперь к изучению условий устранения органических веществ из щелоков амселитры. Работа велась в трех направлениях: 1) удаление органических веществ путем окисления их; 2) методом адсорбции; 3) перекристаллизацией нестандартной селитры.

Перекристаллизация селитры дала хорошие результаты, как это видно из следующего опыта. Приготовленный насыщенный раствор заводской амселитры после фильтрации выпаривался до концентрации, при которой на холоду получалось 85% кристаллической селитры.

Окисляемость исходной селитры: 0,089% NH_4NO_3 .

Окисляемость селитры, полученной перекристаллизацией = 0.

Отсюда можно сказать, что перекристаллизация дает положительный эффект, но практическое осуществление встречает ряд трудностей производственного характера.

Действие таких окислителей, как азотная кислота, тоже приводит к положительному результату, но непосредственное добавление кислоты, невозможно по соображениям коррозии

аппаратуры, а при пользовании щелоками для поглощения окислов азота возникает опасность образования нитритов и разложения последних с выделением элементарного азота.

Окислителем, свободным от этих недостатков, является озон. Для изучения действия озона на щелока была поставлена серия опытов, методика которых сводится к следующему.

В склянку Дрекселя наливался аммиачный щелок в количестве 100 см^3 ; через него пропускаться: 1) воздух, 2) кислород, 3) озонированный воздух и 4) озонированный кислород. Озонатор давал до 10% озонированного кислорода. Определялась окисляемость щелока до и после обработки указанными веществами и результаты представлены в следующей таблице.

Таблица 4

Окисляем. щелока до продувки	Окисляем. щелока после 20 м. прод. воз. духа	Окисляем. щел. после 20 м. прод. озонир. воз. духа	Окисл. щел. после 20 м. продувки кислорода	Окисл. щел. после 40 м. продувки кислор.	Окисл. щел. после 20 м. продувки озон. кислорода	Окисл. щел. после 40 м. продувки озон. кислорода
0,6	0,6	0,52	0,54	0,48	0,5	0,5
0,6	0,6	0,52	0,54	0,48	0,5	0,5

Окисляемость в этой таблице выражена числом г кислорода, потребным для окисления органических веществ, заключающихся в 1 л щелока. Озонированного воздуха за 20 мин. израсходовано 8 л.

Кислород и озонированный кислород пропускались со скоростью 60 пузырьков в минуту.

Из таблицы 4 видно, что действие воздуха равно нулю, а озонированный воздух и кислород оказывает еле заметное действие.

Вполне естественным является использование богатой практики по очистке жидкостей, уже дающей прекрасные результаты в других отраслях химпромышленности.

Сахарная промышленность издавна применяет животный уголь для очистки сиропов от красящих веществ, при чем заграничная промышленность давно уже перешла на более эффективные материалы, как древесный активный уголь разных марок. Процесс обесцвечивания сиропов во многом напоминает поставленную нам задачу, и потому есть все основания полагать, что метод адсорбции в этом вопросе себя оправдывает.

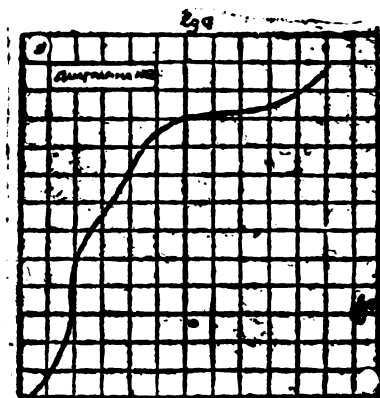
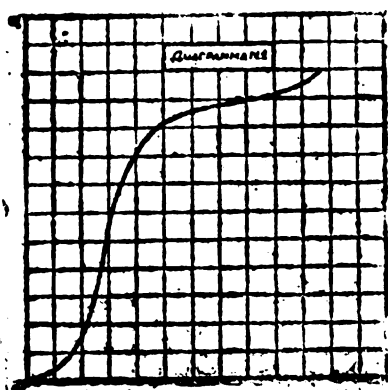
Для изучения процессов адсорбции органических веществ активированным углем, был поставлен следующий опыт: в колбочки наливали 100 см^3 щелока с различным содержанием окисляющихся веществ и к нему прибавляли по 1 г активного угля; после тщательного взбалтывания смесь оставлялась на сутки, при чем время от времени производилось взбалтывание содержимого. Фильтрат анализировался на содержание окисляющихся веществ.

В виду того, что количественный состав органических веществ неизвестен, мы выражаем количество последних эквивалентным количеством кислорода.

Процесс адсорбции можно представить следующим уравнением: $a = KC \frac{1}{n}$; a — количество адсорбируемого вещества на 1 г угля, C — концентрация адсорбируемого вещества в 100 см³ раствора после наступления адсорбционного равновесия.

Эти величины мы будем выражать в миллимолях кислорода.

По полученным данным строим кривые адсорбции органических веществ активным углем. Диаграммы 1 и 2.



Анализируя характер этих кривых, находим, что изотерма имеет перегибы при низких и высоких концентрациях, логарифмическая диаграмма дает прямую только при средних концентрациях, характерных для сырого щелока, для этих концентраций $K = 4,27$ и $n = 1,53$.

Неподчинение уравнению Фраундлица во всем интервале концентраций можно объяснить неоднородностью состава органических веществ и различным отношением к углю.

Из диаграммы видно, что чем выше концентрация органических веществ в щелоке, тем выше адсорбционная способность активного угля. При испытании кокса и древесного угля последние обнаружили чрезвычайно низкую адсорбционную способность, для кокса не возрастающую даже при обработке перегретым водяным паром, так что в дальнейшем все внимание было сосредоточено на животном и активном древесном углях.

На заграничном рынке существует большое разнообразие марок активных углей, мы же разработали способ, применяясь к имеющемуся в нашем распоряжении активному углю Московского газового завода. Методика работы с активными углями заключалась в следующем: в три стеклянные трубки помещали по 5 г активного угля и последовательно пропускали щелок, так что фильтрат с первой трубки фильтровался через уголь

второй трубки, фильтрат второй трубки—через уголь третьей. Первые порции фильтрата были совершенно бесцветны.

Для большей наглядности эффект удаления органических веществ из щелока представлен диаграммами 3 и 4, в которых на оси абсцисс отмечены объемы фильтруемого щелока, а на оси ординат процент окисляемости (удаленной).

Диаграмма 3 характеризует работу первого по ходу жидкости фильтра, а диаграмма 4 — второго. Эти диаграммы построены на основании данных таблицы 5, характеризующей работу трех последовательно включенных фильтров.

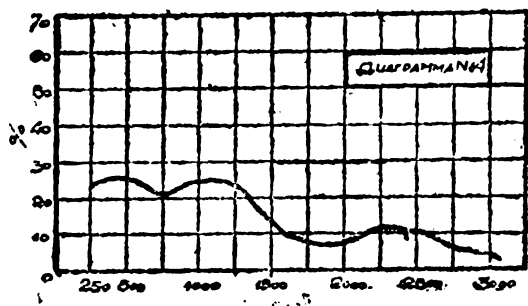
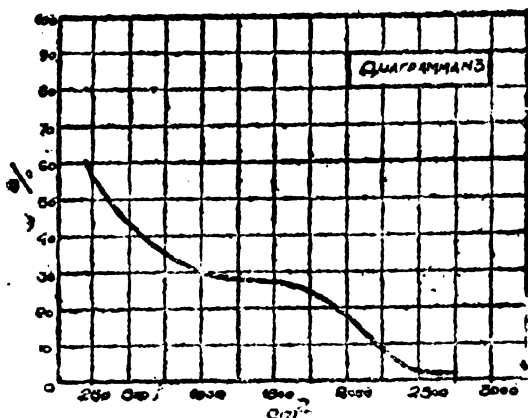


Таблица 5

№№ п/п	Удаление органических веществ в % к первоначальн.		
	1 фильтр	2 фильтр	3 фильтр
1	62,5	21,9	19,4
2	44,5	23,7	22,5
3	34,1	21,3	24,6
4	29,8	23,4	21,6
5	29,8	19,1	28,2
6	26,0	3,5	7,7
7	0,6	10,4	13,8
8	0	0,6	—

Из данных таблицы и по характеру кривых можно сделать выводы:

- 1) адсорбционная способность угля постепенно падает;
- 2) второй и третий фильтры дают значительно меньший эффект очистки; объяснение этому можно найти в том, что на эти фильтры идет щелок с меньшим содержанием окисляющихся веществ.

Уголь первого фильтра поглотил окисляющихся веществ в количестве эквивалентном 0,4125 г кислорода или 0,173 г фенола, следовательно, на 100 г угля придется 3,4 г фенола

или 8,24 г кислорода. Соответственно уголь второго фильтра поглотил органических веществ в количестве эквивалентном 0,132% кислорода, а третий — 0,12 г кислорода.

3) Концентрация азотнокислого аммония практически при фильтровании не меняется.

Применение угля в виде зерен встречает ряд затруднений, потому был испытан активный уголь в виде пыли.

Между прочим, в таком именно виде он находит себе обширное применение в сахарной промышленности для обесцвечивания соков.

Метод работы заключался в следующем: в колбу к 100 см³ щелока прибавляли растертого в порошок активного угля. После взбалтывания в продолжение 15—20 мин. щелок отфильтровывался и определялась его окисляемость.

При производстве опытов менялся способ прибавления активированного угля, температура адсорбции и концентрация щелоков.

Результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6

№№ опыта по порядку	Способ обработки щелока активным углем	Окисляемость щелока по кислороду г/л		Взято г угля для адсорбции	% очистки щелока	% выкристал. соли	Окисляемость соли в г кислорода на 100 г соли
		до очистки	после очистки				
1	К щелоку прибавляли уголь 10 м. взбалтывали и отфильтровывали	0,0808	0,018	10,0	77,73	83,2	нет
2		"	0,0176	5,0	78,2		
3		"	0,018	3,0	77,73		
4		"	0,0181	2,0	77,23	81,4	
5		"	0,018	1,0	77,73		
6		"	0,0232	0,5	71,3		
7		"	0,0488	0,2	39,6		
8	Уголь смочен 10 см ³ воды, потом добавлен щелок	0,0892	0,015	5,0	82,5	—	нет
9		"	0,016	1,0	81,5	—	нет
10		"	0,025	0,5	71,3	—	0,002
11	Уголь смочен наибольшим количеством щелока, потом добавлен остальной щелок	"	0,016	5,0	81,7	—	нет
12		"	0,016	1,0	81,5	—	нет
13		"	0,026	0,5	70,5	—	0,0034
14	Холодный щелок прибавляли сразу	"	0,016	5,0	81,5	—	нет
15		"	0,017	1,0	80,07	—	нет
16		"	0,026	0,5	70,81	—	0,002
17	Горячий щелок прибавляли сразу	"	0,015	5,0	82,9	—	нет
18		"	0,016	1,0	82,4	—	нет
19		"	0,025	0,5	71,75	—	0,002
20		"	0,0932	0,0076	5,0	91,6	—
21	Щелока предварительно упарены	"	0,008	2,0	91,4	—	нет
22		"	0,008	1,0	91,4	—	нет
23		"	0,024	0,5	72,2	—	0,0016
24		"	0,0916	0,0076	1,0	91,5	—

Из этой таблицы видно, что оптимальное количество активированного угля устанавливается в размере 1% по количеству очищенного щелока. Прибавление 10, 5, 3, 2 и 1% дает практически одинаковый эффект очистки. При уменьшении количества угля ниже этого предела эффект очистки падает.

Способ прибавления активного угля и температура абсорбции, как это видно из опытов 8—19 (табл. 6), существенного влияния на эффект очистки не оказывают; наконец, щелока, предварительно упаренные, дают значительно лучший эффект, чем сырые.

Опыты 20—24, из которых видно, что окисляемость устраняется на 90% в случае упаренных щелоков, тогда как эффект очистки при сырых щелоках не поднимается выше 82%. При прибавлении активного угля в количестве 1% и выше, соль получается без окисляемости.

В таблице 7 приведены данные очистки маточных щелоков при помощи активного пылеобразного угля, при чем в целях приближения к условиям производства фильтрование велось через фильтрпрессное полотно.

Таблица 7

№ по порядку	% угля кс объему щелока	Окисляемость щелока в г кислорода на 1 л щелока		% очистки щелока	Поглощено органических веществ 1 г угля в пересчете на кислород	Выход кристаллической селитры	Окисляемость селитры по кислороду в %
		до очистки	после очистки				
1	1	1,22	0,212	82,6	0,101	90	0,0024
2	2	1,22	0,168	86,3	0,052		нет
3	5	1,22	0,112	90,9	0,022		нет
4	1	3,036	1,624	46,6	0,141	90	0,016
5	2	3,036	0,768	74,7	0,113		
6	5	3,036	0,244	91,9	0,056		
7	10	3,036	0,184	93,95	0,028	"	нет
8	0,25	2,07	0,147	27,2	0,222		
9	0,5	"	1,245	38,2	0,155		
10	0,75	"	1,062	47,4	0,127	"	0,08
11	1	"	0,82	61,5	0,124		
12	1,5	"	0,55	72,7	0,098		
13	2	"	0,38	81,3	0,082	"	0,014
14	3	"	0,29	85,6	0,057		
15	5	"	0,24	88,8	0,035		

Из этой таблицы можно вывести следующие заключения:

1) чем выше концентрация органических веществ в щелоке, тем интенсивнее идет адсорбция;

2) при увеличении расхода угля процент очистки повышается, но использование угля менее рационально; так в опыте 1 прибавление 1% угля дает 82,6% очистки с абсорбцией органических веществ 0,101 г по кислороду на 1 г угля; те же величины в опыте 3 при 5% угля равны соответственно 90,9% с 0,022 г по кислороду на 1 г угля;

3) маточные щелока поддаются очистке от органических веществ и при последующем уваривании из них можно получить селитру значительно лучшего качества, чем получает завод в настоящее время из сырых щелоков.

Можно с уверенностью сказать, что уголь, прибавленный к щелоку в количестве 1%, и отфильтрованный, не теряет в полной мере своей адсорбционной способности; его еще можно использовать для очистки щелоков. И вот, для изучения количественных соотношений этого порядка опыт ставился следующим образом:

5 г активного угля взбалтывались с водой и смесь отфильтровывалась через воронку Бюхнера. Активный уголь располагался на фильтре в виде лепешки, через нее профильтровывался щелок порциями в 1 л.

Результаты опыта представлены в таблице 8.

Таблица 8

№ п/п	Окисляемость щелока в г кислор. на 1 л щелока	Окисляемость фильтрата в г кислорода на 1 л	Процент очистки щелока.	Кол. орг. веществ, удержанных углем по кислороду.	Кол-во соли, удерж. углем.	Расход промывной воды в % по углю.	Осталось соли в угле после промывки в % по углю.
1	0,884	0,256	71,0	0,628	10,2	—	—
2	.	0,634	25,0	0,220	0	—	—
3	1,004	0,808	20,5	0,196	0	—	—
4	1,004	0,992	1,8	0,012	0	—	—
5	1,004	1,000	0,4	0,004	0	—	—
Итого				1,06	10,2	500	20

Из этой таблицы видно, что 5 г угля поглощают органические вещества в количестве эквивалентном 1,06 г кислорода, на 100 г угля придется 21,2 г на кислород, или 8,84 г, считая на фенол. По литературным данным ольховый уголь, активированный углекислым газом или водяным паром, может поглотить до 25 г фенола на 100 г угля. Активный уголь поглотил 10,2 г соли при чем это поглощение имеет место только из первой порции щелока, почти все количество соли отмывается при небольшом расходе промывной воды.

Потери селитры равны 20% по весу угля или 0,23% по весу очищенной селитры.

Ниже в таблицах 9, 10 и 11 представлены результаты других опытов подобного же рода.

Таблица 9

№ № п/п	Количество угля в г	Количество про-фильтров. щелока в см ³	Окисляемость щелока в г кисл. на 1 л щел.		Поглощено углем орган. веществ по кислороду	Удержано селитры углем в г	Расход промывн. воды в % по углю.	Осталось соли в угле после промывки в % по углю.	% очистки щелока
			До филь-трования	После филь-трования					
1	50	5,600	0,532	0,132	2,24	53,8	—	—	75,2
2	—	9,000	0,560	0,220	3,06	0	—	—	60
3	—	3,000	0,700	0,308	1,17	0	—	—	56
4	—	2,000	2,24	1,12	2,24	23,4	—	—	50
Итого . . .					8,71	79,2	1000	47,6	—

Следовательно 50 г угля поглотили из 17,6 л сырого щелока органических веществ в количестве эквивалентном 6,46 г кислорода, а 100 г угля поглотят 12,94 г кислорода; если учитывать очистку маточных щелоков, то количество органических веществ, поглощенное 100 г угля в пересчете на кислород равно уже 17,42 г; однако нельзя сказать, что поглотительная способность угля в этих опытах использована на 100%.

Считая в среднем окисляемость заводских щелоков 0,8 г кислорода на 1 л, находим расход угля при очистке только сырых щелоков на 75% равным 0,46% по объему щелока. При расходе промывной воды 1000% по углю, потеря селитры в отработанном угле составит 47,6% по весу угля или 0,63% по весу содержащейся в щелоке селитры, принимая концентрацию последней 364 г/л.

В следующей таблице (10) представлен ход поглощения органических веществ в случае применения зернистого активного угля.

Таблица 10.

№№ п/п	Количество угля	Количество щелока в л	Окисляемость щелока в г кислоро-да на л.		% очистки	Поглощено углем орган. вещ. в пере-счете на кле-род.
			до очистки	после очистки		
1	20	3	0,52	0,24	53,8	0,84
2		4	1,02	0,623	38,5	1,57
3		1	1,02	0,857	16,0	0,16
Итого						2,57

Из этой таблицы видно, что 20 г угля поглотили органических веществ в количестве эквивалентном 2,57 г кислорода.

Для одного г угля поглотительная способность равна 0,12 г по кислороду, расход угля 0,6%, по объему щелока.

Для большей наглядности заключительные данные сведены в таблице 11.

Таблица 11

№№	Вид угля	Величина зерна угля	Концентрац. окислям, вещ. в щелоке.	Очистка посл. порции щелока	Поглощено органич. веществ 1 г угля в пересчете на кислород	Окислям, маточных щелоков	Очистка маточного щелока	Поглощ. органич. веществ 1 г из маточных щелоков	Всего погл. орг. веществ 1 г угля в пересч. на кислород	Расх. угля по объему щелока при очист. в 75%
			г/л кислорода	%	г/л кислорода	г/л кислорода	%	г/л кислорода	г/л кислорода	%
1	Акт.	Зернист.	0,616	0,08	0,08	—	—	—	—	0,6
2	Древ.	"	1,02	16,0	0,12	—	—	—	—	0,6
3	Животн.	"	0,07	8,3	0,003	—	—	—	—	16
4	"	"	0,66	0	0,008	—	—	—	—	6,2
5	Актив.	Пыль	1,004	0,4	0,21	—	—	—	—	0,56
	Древ.	"	0,66	41,2	0,14	2,18	90	0,04	0,18	0,35
	"	"	0,7	56	0,13	2,24	50	0,03	0,17	0,40
	"	"	0,72	24,5	0,16	—	—	—	—	0,34
	Животн.	"	0,07	59,5	0,04	—	—	—	—	10

Из этой таблицы видно, что наилучшим средством для удаления органических веществ из щелоков амселитры является активный уголь в виде пыли. При использовании его в слое, т. е. при фильтровании щелоков через слой угля, находящийся в рамках фильтрпресса, расход его в зависимости от концентрации органических веществ и степени очистки колеблется от 0,35 до 0,40% по объему щелока, при условии удаления 75% содержания органических веществ.

Применение активного угля в виде зерен ведет к большому расходу угля, именно при тех же условиях 0,6% по объему щелока. В смысле технического осуществления, уголь в виде пыли представляет тоже значительные преимущества, так как не требует никакого дополнительного оборудования цеха.

Животный уголь вряд ли может найти применение в этом деле, так как его адсорбционная сила раз в десять меньше, чем древесного.

Работа с животным углем значительно сложнее: если на процесс адсорбции древесным углем время и температура не оказывают заметного влияния, то при адсорбции животным углем, чем выше температура щелока, чем больший период соприкосновения, тем выше эффект очистки. Отсюда, замедленная фильтрация и большая мощность фильтровой станции.

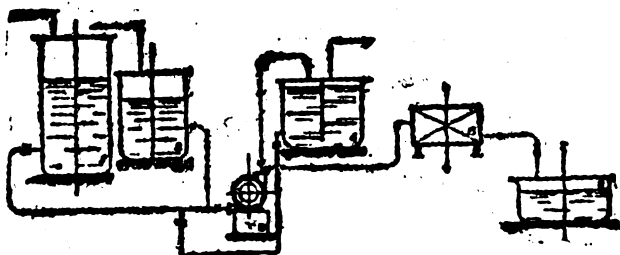
Хотя пылеобразный древесный уголь и действует в два раза лучше, но здесь еще нельзя этому виду угля отдать преимуще-

ство. Все будет зависеть от регенерации этих сортов угля и от взгляда на этот способ: рассматривать ли его как временную меру, или же как способ, рассчитанный на длительную эксплуатацию. С пуском гигантов синтеза аммиака производство азотной кислоты и нитратов будет базироваться на синтетическом аммиаке; коксовый аммиак будет перерабатываться на сульфат аммония. В таком случае отпадает вопрос окисляемости аммиачной селитры и пожалуй нет смысла строить установки по устранению окисляемости, рассчитанные на длительную эксплуатацию.

Приводимые ниже схемы 1 и 2 заводского осуществления метода показывают, что как в случае применения пылеобразного активного угля (схема 1), так и в случае зернистого—(схема 2)—установки не потребуют значительных затрат, а потому их можно ставить как временные.

Схема № 1

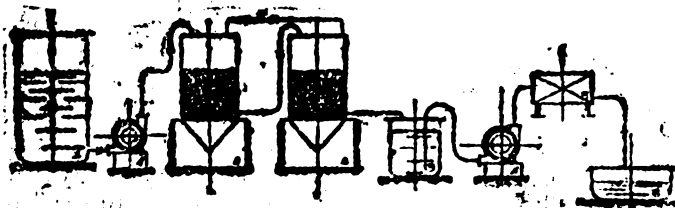
Очистка щелоков амселитры пылеобразным активированным углем



6	Сборник очищенного щелока
5	Фильтр-пресс
4	Мешалка д-перем. актив. угля с щелоком
3	Насос
2	Сборник маточных щелоков
1	Сборник сырого щелока

Схема № 2

Очистка щелоков амселитры зернистым активированным углем



6	Сборник щелоков перед выпаркой
5	Фильтр-пресс
4	Насосы
3	Сборник фильтр-щелока
2	Фильтры с углем
1	Сборник сырого щелока

Регенерация активного угля.

Предположим, что нам требуется очистить 70 м³ щелоков, примем расход активного угля несколько повышенным против лабораторных данных, а именно 0,5%, по объему щелоков, тогда расход угля в сутки составит $0,5 \times 10 \times 1000 \times 70 = 350.000 \text{ г} = 350 \text{ кг}$. Этот отработанный уголь содержит около 40% селитры и потому его можно использовать как составную часть для охотничьих порохов или же для удобрения.

Но для рентабельности процесса гораздо больше интереса представляет вопрос регенерации угля.

Первые опыты по регенерации зернистого активного угля методом отмывания поглощенных органических веществ водой, едкой щелочью и паром.

Результаты получили такие:

- 1) содержание органических веществ 5,0 г акт. угля в пересчете на кислород 0,4125 г или 100%;
- 2) вымыто стократным по весу угля количеством горячей дистиллированной воды 0,0128 г или 3,1%;
- 3) вымыто 350-кратным количеством $\frac{2}{1}$ и раствором NaOH 0,11 г или 27%.

Отсюда видно, что регенерация активного угля растворителями не дает положительных результатов. Обработка активного угля перегретым водяным паром тоже не дала положительных результатов. 10,0 г насыщенного органическими веществами угля помещались в железную трубку, находящуюся в электрической печи, температура которой держалась 300—350°. Через трубку пропускался перегретый водяной пар в продолжение 3-х часов. После этого уголь выгружался и испытывалась его адсорбционная способность прибавлением 0,5 г к 200 см³ сырого щелока. Указанное количество угля поглощает органических веществ в количестве эквивалентном 0,03 г кислорода, тогда как свежий уголь в тех же условиях адсорбирует на 0,07 г кислорода, т. е. адсорбционная способность возобновляется только на 43%. При таком эффекте регенерации, вряд ли есть смысл расходовать средства на оборудование и эксплуатацию, пожалуй, будет более целесообразно заменять отработанный уголь свежим. На заводах, давно применяющих активные угли в качестве адсорбентов, последние не всегда регенерируются (карборация в рафинадном производстве); в тех же случаях, когда регенерация имеет место, она производится либо путем промывки содой и соляной кислотой, либо прокаливанием. Так как обработка растворителями в наших случаях не дала желательных результатов, то в дальнейшем было испытано влияние прокалывания угля при температуре 700—800°.

Для этого в железную трубку помещали 16 г угля насыщенного органическими веществами, со стороны концов трубки этот уголь защищался от действия кислорода воздуха слоями све-

жего активированного угля (зернистого) на 25 г. Трубка помещалась в электрическую печь и уголь прокаливался при температуре 800° в продолжение 2 часов, потом трубка охлаждалась под краном, уголь выгружался и испытывалась его адсорбционная способность. 0,5 г регенерированного угля поглотили органических веществ в пересчете на кислород 0,045 г, что по сравнению с поглотительной способностью свежего угля составляет 64%.

Как видно результаты не вполне удовлетворительные.

Наконец, было испытано одновременное действие прокаливания и пропускания перегретого водяного пара. Поглощено 10,90 г активного угля органических веществ по кислороду 1,65 г, вымыто 100 см³ промывной воды 0,11 г, осталось в угле 1,54 г.

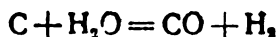
После промывки уголь помещался в трубку электрической печи, предварительно нагретой до 450°. Температура поддерживалась 700—800° в продолжение 1 ч. 15 мин. при одновременном пропускании водяного пара, конденсат которого собирался отдельными порциями и анализировался на содержание органических веществ.

1	фракция	245 см ³	с содержанием органических веществ по кислороду	0,18 г
2	"	250 см ³	"	0,05 г
3	"	215 см ³	"	0,02 г
4	"	215 см ³	"	0,007 г
5	"	215 см ³	"	0,003 г
Всего		1140 см ³		0,26 г

Остальное количество органических веществ, эквивалентное 1,54—0,26=1,28 г кислорода, очевидно, подвергалось разложению. Уголь возобновил свою адсорбционную способность на 94%.

Как на серьезный технологический недостаток способа, нужно указать на унос угольной пыли током пара, что значительно осложняет конструкцию регенеративной печи и работу на ней.

Расход пара при лабораторном испытании не является величиной показательной и считаться с ней нельзя; также не могли быть определены потери угля от взаимодействия с водяным паром по реакции:



Итак регенерация активного древесного угля может быть осуществлена прокаливанием отработанного угля при температурах 700—800° с одновременным пропусканием водяного пара. Регенерировать зернистый уголь значительно легче, так как при нем устраняется опасность уноса током пара, следовательно, аппаратура будет значительно проще, но зато зернистый уголь в эксплуатации хуже, требуя специальных фильтров и большего расхода.

Насколько экономически выгодна регенерация угля на основании лабораторных испытаний—сказать нельзя; вполне возможно, что активировать древесный уголь выгоднее, чем регенерировать отработанный.

Чрезвычайно заманчивым является возможность использования отходов заводов, изготовляющих активный уголь. Вероятно, в данное время эти отходы не находят себе никакого применения и могут быть отпущены по весьма низкой цене.

В таком случае надобность в регенерации, безусловно, отпадает.

Регенерация костяного угля связана с значительными затруднениями.

Углерода в костяном угле содержится мало, главная масса его состоит из фосфорно-кислого кальция, поэтому при обработке перегретым паром при высокой температуре выгорает углерод костяного угля.

Также имеет место и при прокаливании угля без пара за счет селитры адсорбированным углем. Правда, это неудобство может быть устранено тщательным выщелачиванием.

Выводы.

1) Щелока амселитры, полученные непосредственно из флегмы, чрезвычайно трудно поддаются очистке от серы, дают продукт с повышенной окисляемостью и не удовлетворяющий стандарту в отношении содержания сульфатов.

2) Кокс, древесный уголь, озон, воздух не дают надлежащего эффекта в смысле устранения окисляемости амселитры.

3) Животный уголь может быть применен для адсорбции органических веществ из щелоков амселитры, но расход его велик по сравнению с древесным активным углем, колеблясь от 6% до 16% по объему щелока, в зависимости от условий.

4) Применение активного древесного угля в виде зерен при методическом фильтровании дает прекрасные результаты. Расход угля 0,6% по объему щелока. Зернистый уголь имеет преимущества перед пылеобразным в процессе регенерации, но его эксплуатация связана с необходимостью постройки специальных фильтров. Если признать необходимым регенерировать уголь, то рационально применять его в виде зерен.

5) Пылеобразный активный уголь, как адсорбент органических веществ, дает наилучшие результаты. Расход 0,3—0,5% по объему щелоков. Селитры поглощается 40—50% по весу угля. Потеря селитры 0,2—0,7% от выработки. Расход промывной воды 1000% по углю.

Отходы активного угля заводов, изготовляющих активные угля, смогли бы найти целесообразное применение, как адсорбент.

6) Регенерация угля осуществлена путем прокаливании угля при температуре 700—800° с одновременным пропусканием перегретого водяного пара.

7) Маточные щелока поддаются очистке от органических веществ и дают селитру удовлетворительного качества.

DIE OXYDATION DES AMMONIAKSALPETERS UND DEREN BEKÄMPFUNG.

D. V. BEZUGLY und F. A. IGNATENKO.

1. Die unmittelbar aus dem Phlegma erhaltenen Ammoniaksalpeterlaugen sind der Entschwefelung nur schwer zugänglich, liefern ein Produkt mit erhöhter Neigung zum Oxydieren und entsprechen nicht dem Standart in Bezug auf den Sulfatgehalt.

2. Koks, Holzkohle, Ozon und Luft geben nicht den rechten Effekt beim Verhindern der Oxydation des Ammoniaksalpeters.

3. Tierkohle kann zur Adsorption der organischen Stoffe aus den Ammoniaksalpeterlaugen verwandt werden, ihr Verbrauch ist aber verhältnismässig hoch im Vergleiche zur aktiven Holzkohle und schwankt von 6% bis 16% von der Volumenmenge der Lauge, je nach den Verhältnissen.

4. Die Verwendung von aktiver Holzkohle in Form von Körnern gibt ausgezeichnete Resultate bei methodischer Filtrierung. Der Kohleverbrauch ist 0,6% von der Laugenmenge. Die körnige Kohle ist beim Regenerationsprozess dem Kohlenstaube vorzuziehen, ihre Verwendung ist aber mit der Notwendigkeit des Baues spezieller Filter verbunden. Falls es für notwendig erachtet wird die Kohle zu regenerieren, ist es wirtschaftlicher dieselbe in Form von Körnern zu verwenden.

5. Als Adsorbent für organische Stoffe gibt die staubförmige aktive Kohle die besten Resultate. Der Verbrauch ist 0,3 bis 0,5% von der Laugenmenge. Salpeter wird 40 bis 50% vom Kohlenge-
wicht aufgesogen. Der Salpeterverlust beträgt 0,2 bis 0,7% der Ausbeute. Der Wasserverbrauch zum Spülen beträgt 1000% des Kohlengewichtes.

Der Abfall an aktiver Kohle auf den Werken, die diese Kohle herstellen, könnte eine durchaus zweckmässige Verwendung als Apsorbent finden.

6. Die Regeneration der Kohle wird durch Ausglühen der Kohle bei einer Temperatur von 700 bis 800° bewerkstelligt, wobei gleichzeitig überhitzter Wasserdampf über die Kohlen geführt wird.

7. Die Mutterlaugen lassen sich von organischen Stoffen reinigen und geben ein Salpeter von zufriedenstellender Qualität.

КИСЛОУПОРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ И ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННАЯ ОГНЕУПОРНАЯ ПРОДУКЦИЯ ИЗ ГЛИН ДРУЖКОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ.

П. П. Будников.

(Лаборатория технологии силикатов Харьковского химико-технологического института).

До последнего времени главной сырьевой базой для южных заводов огнеупорной промышленности являлись глины Часов-Ярских месторождений. Однако, за последние годы глины указанных месторождений по целому ряду причин не смогли полностью удовлетворять заводы сырьем, вследствие чего многие керамические предприятия приступили к самостоятельным розыскам сырья в своих районах.

Попутно с этим стал вопрос о необходимости изыскания новых залежей высококачественных глин, так как высокосортные глины Часов-Яра ограничены, и они не могут полностью удовлетворять требованиям современной металлургии и химии.

По инициативе и предложению Управляющего трестом „Укрogneупоры“, Т. Л. Крутько, было впервые обращено внимание на глины так называемого Дружковского месторождения, в целях возможного использования их для производства огнеупоров. Имевшиеся сведения об этих глинах дали возможность конкретно приступить к разведочному бурению значительной площади в районе хутора „Швейцария“, в 18 км от ст. Дружковка, Юж. ж. д. Ряд образцов

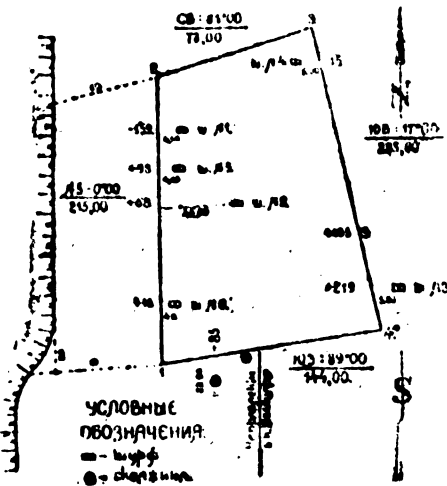


Рис. 1

глин Дружковского месторождения из пробных шурфов, выработанных согласно показанного на рис. 1 эскизного плана разведанного участка, по предварительным испытаниям показали

отличные свойства, что дало полное основание для дальнейшего, более детального их исследования.

Дружковские глины исследовались нами уже неоднократно¹, но эти работы были направлены, главным образом, в сторону использования этих глин для производства кислотоупорных керамических изделий и канализационных труб. Для указанных целей не требовались глины с высоким содержанием глинозема. Нижеследующие данные показывают свойства исследованной нами Дружковской глины для кислотоупорной керамики².

1. Химический анализ в %/о	Колебание компонентов		Контрольный			
SiO ₂	61,2	— 67,6	66,83			
Al ₂ O ₃	20,9	— 23,9	23,28			
Fe ₂ O ₃	0,66	— 1,8	0,65			
TiO ₂	0,59	— 1,2	0,49			
CaO	0,56	— 0,8	0,56			
MgO	0,16	— 0,8	0,21			
Щелочей	1,23	— 1,41	1,24			
SO ₂	0,16	— 0,65	0,36			
Потеря прок.	5,93	— 7,22	6,31			
			99,93			
2. Механический анализ.						
Остаток на сите 900 отв. см ² нет					
Мелкий песок в % 31,0					
Пылевой песок 6,5					
Шлюф 39,6					
„Глинистое вещество“ в % 22,9					
3. Количество воды для нормального теста в % . . . 29—31.						
4. Усушка при 110° С в % 6,7						
5. Усушка + усадка в % после обжига:						
при 900°	1150°	1200°	1250°	1300°	1350°	
7,2	9,8	10,5	13,3	13,7	12,9	
6. Водопоглощение						
в %	16,2	11,0	7,0	2,8	1,5	—
7. Времен. сопротив.						
разрыву в кг/см ²	30,2	58,5	65,2	105,3	105,6	—
8. Времен. сопр.						
сжатия в кг/см ²	271	540	670	967	1285	—
9. Огнеупорность в З. К. 26 — 28 (1580 — 1630° С).						

Исследованные образцы Дружковских глин хорошо поддаются формовке. Температура спекания их лежит в интервале между

¹ См. П. П. Будников. Работа керамических заводов Харьковщины. „Керамика и стекло“, 2, 48 (1927). П. П. Будников, С. А. Жихаревич и И. Г. Шахнович. Труды Института строительных материалов Украины (работы проведены совместно с Центральной лабораторией Укротнеупоры), вып. XX (1931), Харьков (1932). О применении Дружковских глин, см. П. П. Будников. „Керамическая технология“, Харьков (1927).

² П. П. Будников. Кислоупорные керамические изделия. „Строит. Матер.“, 4, 46 (1930). П. П. Будников и С. А. Жихаревич. Производство кислотоупорных изделий для химической промышленности. „Строит. Матер.“ 3, 32 (1932) (Работы Украинского института строительных материалов).

1280—1300°С. От температуры 1300°, благодаря наличию в гле свободной кремневой кислоты, увеличивается в объеме без образования трещин. Цвет черепка после обжига от серого до серо-белого. Наши исследования Дружковских глин, как сырья для кислотоупорных изделий и канализационных труб, показали, что хорошие пласты ее могут быть использованы для указанных целей. В 1931 г. по заданию треста Укромнеупоры, в связи с разведочными работами геолкома, Дружковские глины исследовались нами как в лаборатории технологии силикатов Харьковского химико-технологического института, так и в центральной лаборатории Укромнеупоры. Ниже приведены некоторые данные из числа исследованных нами Дружковских глин, полученных геолкомом.

Таблица 1

Обозначения наши	Обозначения геолкома	Потеря при прокал.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₂
174	Св. 2, глуб. 19,10—19,60, пор. № 5	6,78	67,50	20,45	1,16	1,59	0,64	0,28	0,61
176	Св. 3, глуб. 20,10—20,60, пор. № 7	10,50	53,64	30,41	0,98	1,57	0,76	0,39	0,77
186	Св. 20, глуб. 7,25—9,70, пор. № 17	6,62	72,84	12,15	1,10	3,19	3,02	0,41	0,53
187	Св. 20, глуб. 9,70—10,80 пор. № 18	7,57	61,60	23,09	1,16	2,23	0,76	0,72	0,62
199	Шурф 2, 2,10—2,40, I .	5,48	71,03	16,71	1,10	2,23	0,84	1,08	0,56
200	Шурф 2, 2,40—3,70, II .	7,70	48,88	34,97	1,06	2,23	0,96	2,11	0,75
201/III	Шурф 2, 3,70—5,45, III .	10,36	50,40	33,17	0,70	2,95	1,00	0,27	0,56
201-A	Шурф 2, Сер. Зразок IV	11,34	50,24	33,77	0,60	1,83	0,4	0,39	0,67
201-B	Шурф 4, Сер. Зразок V .	11,48	51,20	33,24	0,50	1,52	0,80	0,28	0,43
1/170	Св. 2, глуб. 5,00—7,17 .	6,22	72,00	15,85	0,26	2,05	1,68	0,72	0,61
2/171	Св. 2, глуб. 7,17—9,30 .	10,62	54,84	32,01	0,29	1,64	1,46	след	0,35
3/172	Св. 8, глуб. 18,10—18,60	5,30	78,64	12,05	0,32	1,93	2,25	.	0,41
4/173	Св. 8, глуб. 18,60—19,10	5,86	71,16	17,47	0,38	1,85	1,25	.	0,39
8/177	Св. 8, глуб. 20,60—21,10	11,46	50,30	34,49	0,26	1,85	1,00	.	0,31
9/178	Св. 8, глуб. 21,10—21,95	10,78	53,70	31,49	0,26	1,85	1,10	.	0,58
19/188	Св. 20, глуб. 10,80—12,30	10,58	52,68	32,76	0,28	1,32	0,88	.	0,21
14/183	Св. 11, глуб. 9,30—9,80 .	10,88	52,86	31,51	0,29	1,44	0,98	.	0,57
29/198	Св. 33, глуб. 19,30—20,45	6,14	71,60	18,69	0,32	1,07	1,52	.	0,54
15/184	Св. 16, глуб. 10,10—13,50	9,06	56,40	31,02	0,29	1,20	1,52	.	0,31
12/181	Св. 11, глуб. 7,75—8,50	7,14	64,68	23,86	0,37	1,85	0,80	.	0,43
20/189	Св. 24, глуб. 7,75—8,40 .	4,12	81,10	12,03	0,34	1,11	0,48	.	0,75

Из общего числа исследованных нами Дружковских глин, по заданию геолкома, 5 образцов из них были подвергнуты также керамическим испытаниям. Полученные нами данные показаны в таблице 2.

Таблица 2

Обозначения наши и геолкома	I/199	II/200	III/201	IV/201-A	V/201-B	
	Шурф 2 Глуб. 2,10—2,40	2 2,40— 3,70	2 3,70— 5,45	2 Сер. Зра- зок	4 Сер. Зра- зок	
Характер испытаний						
Количество воды для нормального теста в %	30,0	35,0	35,5	34,3	31,0	
Усушка при 110°С	6,0	8,6	6,4	7,2	7,8	
Пробный обжиг при 1000°	Усадка + усушка	9,6	15,5	15,0	12,5	13,5
	Временное сопротивление, раздавл. в кг/см ²	278	142	171,5	141,0	226
	Водопоглощение в %	7,2	3,1	4,3	4,9	8,4
	Объемн. пористость в %	14,8	6,9	9,4	10,7	17,1
	Объемн. вес	2,0	2,2	2,1	2,1	2,0
	Усадка в %	11,4	17,5	15,7	15,0	15,5
4 Обжиг при 1150°	Временное сопротивление, раздавл. в кг/см ²	272	224	237,5	171	382,5
	Водопоглощение в %	3,8	0,84	0,99	0,95	3,7
	Объемн. пористость в %	8,2	1,58	1,63	1,32	7,9
	Объемн. вес	2,1	2,2	2,2	2,3	2,1
	Усадка в %	10,0	19,4	17,2	16,2	16,0
5 Обжиг при 1350°	Временное сопротивление, раздавл. в кг/см ²	309	110	135,0	145	252,0
	Водопоглощение в %	9,1	0,70	0,70	0,86	3,9
	Объемн. пористость в %	16,1	1,9	2,1	2,1	7,8
	Объемн. вес	1,72	2,2	2,1	2,2	2,0
6 Огнеупорность	3.К.28	32—33	32	32	30	

Исследования других, поступивших к нам, образцов Дружковских глин хутора „Швейцария“ показаны в таблице 3.

Таблица 3

№ образца	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Потеря при прокал.	Огнеупорность в З. К. и в °С
1	64,81	23,10	1,03	0,72	0,86	0,47	7,73	27 (1610°)
2	49,63	34,68	0,98	0,59	0,57	0,16	12,12	33—34 (1730—1750°)
3	48,25	35,46	1,09	0,75	0,85	0,22	12,07	34 (1750°)
4	48,60	36,09	0,93	0,55	0,55	0,27	11,87	34 (1750°)

Выводы

1. Исследования показывают, что глины Дружковского месторождения имеют большие колебания содержания глинозема: от 12,03 до 36,09%.

2. Температура спекания глин лежит в интервале от 1150° до 1300°; при температуре выше 1300° у многих образцов глины замечается вспучивание. Огнеупорность глин доходит до З. К. 34 (1750°).

3. Глины Дружковского месторождения пригодны не только для производства кислотоупорных керамических изделий и канализационных труб (эти глины находятся около 10—12 км от ст. Дружковка), но и для огнеупорной продукции (глины находятся гл. обр. около 18—20 км от ст. Дружковка). Некоторые же сорта глин являются пригодными и для производства высококачественной огнеупорной продукции, для металлургии и др. видов промышленности.

4. Использование высококачественных Дружковских глин для производства шамотной продукции с содержанием глинозема до 30—40% позволит в значительной степени отказаться от введения каолина в шихту шамотной огнеупорной продукции.

Исследование огнеупорного кирпича, изготовленного из Дружковской глины

Дружковская глина впервые была применена для опытного производства огнеупорного кирпича по предложению Управляющего „Укрогнеупоры“, Т. Л. Крутько.

Шамот изготовлялся из Дружковской глины обжигом при З.К. 11¹. Из массы с влажностью, примерно, 6½—7%, состоящей из 60% шамота и 40% глины, формовался кирпич методом сухого прессования на прессе Бойда. Обжиг производился в периодической печи системы Готопа при З.К. 12—13.

¹ Водопоглощение шамота колебалось от 0,3% до 0,5%.

Химический анализ готового кирпича в %/о/о.

SiO ₂	56,96
Al ₂ O ₃	37,59
Fe ₂ O ₃	1,42
TiO ₂	0,86
CaO	0,96
MgO	0,49
Потеря при прокал.	0,16

Огнеупорность З.К. 33—44 (1730—1750°).

Деформация под нагрузкой 2 кг/см² в аппарате Штегера.

Температура наблюдалась при помощи пирометра Гольборн-Кульбаум и призмы с полным внутренним отражением.

Начало деформации при температуре	1370°С
4% деформации	1480°С
Водопоглощение	10,90%
Объемная пористость	22,30%
Объемный вес	1,97—2,03

Временное сопротивление сжатию 203 кг/см².

Шлакоустойчивость определялась нагреванием образца размером 65х65х65 мм, выпаленного из кирпича. В этом образце алмазным бором высверливалось углубление диаметром 30 мм и глубиной 35 мм. Углубление плотно заполнялось измельченным шлаком тошковых газовых углей. Испытываемый образец нагревался до температуры 1420° С в электрической криптоловой печи и при указанной температуре выдерживался в течение одного часа. По охлаждении образец распиливался по вертикальной оси углубления на две части. Испытание показало, что воздействие шлака на огнеупор весьма незначительное — шлаки едва проникли вглубь кирпича по мелким порам всего лишь на 1—2 мм.

Дополнительная усадка определялась нагреванием в электрической криптоловой печи выпиленного из кирпича образца размером 120х30х30 мм в течение одного часа при температуре 1420° С. Испытание показало дополнительную усадку 0,50%.

Выводы

1. Исследованные кирпичи, выработанные из Дружковской глины, по своему качеству значительно превосходят огнеупорную продукцию, изготовляемую из лучших сортов Часов-Ярских глин.

2. В целях скорейшей реализации предложений об использовании Дружковских глин для производства высококачественной огнеупорной продукции необходимо ускорить окончание работ по определению мощности и качества залегаемых глин.

Украинскому институту огнеупоров и кислотоупоров необходимо широко развернуть работу по использованию огнеупорных сортов Дружковских глин и провести испытание готовой продукции из этого сырья в различных отраслях промышленности и в первую очередь в металлургии.

Надійшло до редакції
9/II 1933 р.

УПРОЩЕННЫЕ ФОРМУЛЫ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ ТОПЛИВА

А. Ф. Безсонов.

(Аналитическая лаборатория Киевского бурогольного института).

При пересчете золы, летучих веществ, серы и теплотворной способности углей, торфа и сланцев на рабочее топливо обычно пользуются нижеприведенными формулами,¹ а именно:

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a} \quad (1) \quad \begin{array}{l} A^p \text{ — рабочая зола} \\ W^p \text{ — рабочие летучие вещества} \end{array}$$

$$V^p = V^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a} \quad (2) \quad \begin{array}{l} S^p \text{ — рабочая сера} \\ Q_{\%b}^p \text{ — рабочая теплотворн. способн.} \\ \text{высшая по бомбе} \end{array}$$

$$S^p = S^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a} \quad (3) \quad \begin{array}{l} A^a \text{ — лабораторная зола} \\ W^a \text{ — лаборат. летучие вещества} \end{array}$$

$$Q_{\%b}^p = Q^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a} \quad (4) \quad \begin{array}{l} S^a \text{ — лабораторная сера} \\ Q_{\%b}^a \text{ — лабораторн. теплотв. способн.} \\ \text{высшая по бомбе} \end{array}$$

$$W^p = W_{\text{вн}} + W^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100} \quad (5) \quad \begin{array}{l} W_{\text{вн}} \text{ — внешняя влага} \\ W^a \text{ — лабораторная влага} \end{array}$$

Например, при вычислении рабочей золы A^p (форм. 1) необходимо знать рабочую влагу, которую вычисляют из форм. 5 и ее значение подставляют в форм. 1; при чем влагу внешнюю „ $W_{\text{вн}}$ “, лабораторную „ W^a “ и золу лабораторную „ A^a “ находят экспериментальным путем.

Как видно из форм. 1 и 5 расчет довольно сложен, требующий затраты considerable времени. Предлагаемые мною новые упрощенные формулы значительно облегчают все эти вычисления и дают правильные и быстрые результаты. Упрощенные формулы первоначально были мною выведены эмпирическим путем, а в дальнейшем проверкою математическими выкладками

¹ В. С. Крым. Технический контроль в каменноугольной промышленности Донбасса, Харьков. (1927)

оказались вполне правильными. Привожу ниже эти вычисления и вывод упрощенной формулы:

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}, \text{ где } W^p = W_{\text{вн}} + W^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}$$

$$A^p = A^a \frac{100 - (W_{\text{вн}} + W^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100})}{100 - W^a}$$

$$A^p = A^a \frac{100 \cdot 100 - (100W_{\text{вн}} + 100W^a - W^a \cdot W_{\text{вн}})}{100(100 - W^a)}$$

$$A^p = A^a \frac{100 \cdot 100 - 100W_{\text{вн}} - 100W^a + W^a W_{\text{вн}}}{100(100 - W^a)}$$

$$A^p = A^a \frac{100(100 - W^a) - W_{\text{вн}}(100 - W^a)}{100(100 - W^a)}$$

$$A^p = A^a \frac{(100 - W^a)(100 - W_{\text{вн}})}{100(100 - W^a)} = A^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}$$

Таким образом последнее значение $A^p = A^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}$ представляет упрощенную формулу.

Пример вычисления по существующим формулам:

Таблица 1

Наименование продукта	Влага в %			Зола в %	
	$W_{\text{вн}}$	W^a	W^p	A^a	A^p
Бурый уголь	25,26	4,28	Искомое	10,66	Искомое

$$A^p = A^a \frac{100 - W^p}{100 - W^a}, \text{ где } W^p = W_{\text{вн}} + W^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}$$

$$W^p = 25,26 + 4,28 \frac{100 - 25,26}{100} = 28,46\%$$

$$A^p = 10,66 \cdot \frac{100 - 28,46}{100 - 4,28} = 7,97\%$$

Вычисления по моей формуле:

$$A^p = A^a \frac{100 - W_{\text{вн}}}{100}$$

$$A^p = 10,66 \cdot \frac{100 - 25,26}{100} = 7,97\%$$

Аналогично имеем для летучих веществ, серы и теплотворной способности на рабочее топливо:

$$V^p = V^a \frac{100 - W_{вн}}{100}$$

$$S^p = S^a \frac{100 - W_{вн}}{100}$$

$$Q_{г.в}^p = Q_{г.в}^a \frac{100 - W_{вн}}{100}$$

Надійшло до редакції
21/III 1933 р.

ОПЫТЫ С ПРИГОТОВЛЕНИЕМ ИСКУССТВЕННОГО НАВОЗА

М. А. Егоров

(Из работ н.-и. кафедры земледелия в Харькове).

Как в свое время мною было показано¹, навоз не только является высокоценным полным удобрением, но во многих случаях и незаменимым удобрением. Если и указывается случай возможности успешного полного замещения навоза минеральными туками, то легко убедиться, что это указано лишь для некоторых высококультурных почв запада, для которых, как было мною показано в другой работе², весьма характерным является очень слабая, если не нулевая эффективность навоза на них, в силу насыщенности их этим удобрением, согласно закону действия отдельных факторов. Так что этот пример не может служить опровержением основного положения, тем более, что он относится к совершенно иным, чем у нас, и почвенным и климатическим условиям. На ряду с этим огромное число фактов, полученных и у нас, и за границей, говорит решительно в пользу навоза. К приведенным в первой работе фактам добавим несколько новых, ставших нам известными уже после напечатания этой работы.

На Носовской Опытной Станции³ было отмечено, что 18,1 т или 9,05 т навоза в 3-х польном севообороте с майским паром м. б. вполне заменены комбинацией N и P₂O₅ минеральных удобрений. К сожалению эти данные в интересующем нас отношении не являются доказательными, потому что в этом опыте резко невыравненной была дозировка удобрений, а именно:

Таблица 1

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
если с 18,1 т навоза вносились кг	90,4	45,2	107,0
то с NPK вносилось кг	15,1	60,3	45,2

¹ Известия Гос. И-та Оп. Агр., № 2, (1929)

² К вопросу об окультуривании почвы. Известия ГИОА, т. VII, № 5, 49.

³ Сводный отчет по полев. оп. за 1911-26 г.г., стр. 117.

А в то же время на той же странице приведен материал по влиянию этих удобрений на урожай овса по ротациям. Оказалось, что овес дал такие прибавки в урожае зерна в цнт. на га:

Таблица 2

	I	II	III	IV цикл.
От навоза .	2,10	3,45	5,40	4,65
„ фосфата	1,05	1,8	2,55	3,30

При этом отмечается, что в действии N и K₂O таких закономерных повышений эффекта не наблюдается, а нарастание урожаев овса идет гораздо более значительным темпом именно по навозу, а не по фосфату. Затем в опыте с сахарной свеклой на той-же станции в среднем за 7 лет по контролю было собрано 155,2 цнт. корней, а + от одного суперфосфата был равен 39,75 цнт., или 26%, а от 18,1 т навоза он был равен 91,35 цнт., или 65%. Конечно, в данных опыта не были уравнены количества питательных веществ в навозе и минеральных туках. Но мною в свое время уже было отмечено (т. XII Энцикл. Девриена, стр. 771), что N, P и K навоза и минеральных удобрений вообще трудно поддаются сравнению. По крайней мере неизвестны соответствующие переводные коэффициенты. А рядом с этим результаты очень длительного наблюдения над сравнительным действием этих удобрений в Ротамстеде, Halle и значительно менее длительного на Мироновской оп. ст. показали одно и то же, а именно: J. Russell¹ пишет что „на делянках в Ротамстеде навоз дает равномерные урожаи, как никакая смесь искусственных туков“ и что „навоз — совершенно другое, чем соответствующие дозы искусственных удобрений“.

А на Мироновской оп. ст. отметили, что если в первое время минеральные удобрения не уступают и даже несколько лучше навоза, то вскоре же картина сильно меняется: навоз начинает действовать лучше минеральных удобрений. Ясно, что вопрос в его современном состоянии таков, что требует дальнейшей проработки. Но уже и сейчас совершенно ясна колоссальная роль и значение навоза, — этого основного удобрения наших полей. Не мудрено, что даже в Германии, по свидетельству В. П. Кочеткова² „навоз до сих пор является все же главным удобрением“ и это положение усиливается более чем 40 летним опытом с бессменной рожью в Halle a/S, который показывает, что, как и в Ротамстеде, навоз имеет явное преимущество в действии. Интересно также замечание В. П. Кочеткова, что в Германии и Голландии и минеральные удобрения являются лишь одним из факторов поддержания (подчеркнуто мною М. Е.) плодородия почвы.

¹ Ernährung der Pflanz., XXIV, № 14., S. 267 (1928)

² Пути Сел. Хоз., № 2, стр. 103 (1929)

... как показывают неоднократные соответствующие опыты, при сколько-нибудь полном применении его, соломы не хватает для удовлетворения запросов полей на удобрения. Вот почему вопрос о замене недостающей части минерала является для нашей страны очень острым и свое решение он найдет с одной стороны в широком применении минеральных удобрений, а с другой в приготовлении и использовании так называемого искусственного навоза. Нашей дальнейшей темой является искусственный навоз.

Под искусственным навозом нужно разуметь сложное удобрение, являющееся в результате перегнивания в той или иной степени смеси соломы, того или иного источника N и P₂O₅, при соответствующей влажности. Вопросом о возможности приготовления и использования искусственного навоза наша лаборатория интересуется давно и экспериментальная проработка его была начата вскоре же после опубликования Н. В. Hutchinson и Е. М. Richards их основополагающей работы по этому вопросу¹. Но только в последнее время, благодаря материальной поддержке Комитета по химизации народного хозяйства СССР, явилась возможность осуществить мое давнее желание поработать и в этом направлении. Побуждало меня к этому убеждение в важности и значении этого вопроса и для нашей страны. А в то же время в перспективе рисовалась возможность таким путем утилизации с пользой для дела значительных залежей низкопроцентных меловых фосфоритов. Основанием для такого рода перспектив служили следующие материалы.

С одной стороны в ряде мест нашего Союза были получены весьма благоприятные результаты с применением в качестве удобрения одной соломы. В цитированной выше работе моей о навозе были приведены некоторые материалы, которые дали мне возможность выставить такое (3) положение: „Имеются данные, указывающие на возможность, с пользой для дела, применять на удобрение свежий солоmistый навоз“. В настоящее время в нашем распоряжении имеются уже опытные данные по этому вопросу Винницкой, Киевской оп. ст. и Менделеевского оп. поля, которые говорят за целесообразность, в некоторых условиях, прямого использования соломы на удобрение. Вот, для примера, урожай в цнт/га на Менделеевском оп. поле:

Таблица 3.

	Оз. рожь	Овес	Клевер	
Без удобрения	12,65	14,48	11,99	т. е. эффект от соломы был не только положительным, но и высоким.
По 18,1 т соломы + цнт. зерна	1,95	4,84	6,27	
То же в %	15,5	33,6	52,74	

¹ Journal of Min. of Agric., Vol. XXVIII, № 5, 398-411 (1921)

По поводу этих цифр автор отчета, Н. А. Богомолов¹ пишет: все это „совершенно не укладывается в рамки обычного представления“. Но такова уже логика фактов, что несмотря на это обычное представление, до сих пор усиленно поддерживаемое немецкими авторами, даже среди последних начались в этом отношении колебания, особенно под влиянием ряда новых фактов (сравните в цитированной выше моей работе мнение по этому вопросу Behrensa) и ниже здесь Reinau. Очень показательна в этом отношении работа F. J. Sievers and H. F. Holtz² в той ее части, где говорится о влиянии соломы, внесенной в почву, на процессы, в ней происходящие. Определялись количества выделенной за известный промежуток времени CO₂ и количества накопившихся нитратов, при условии, когда соломы вносилось 3% от веса почвы (оч. много! Ведь если 20 см слой почвы на га весит около 2500 т, то 3% отсюда составит 75 т соломы, т. е. гомерическая порция). И тем не менее результаты были такими: (см. таб. 4) т. е. продукция CO₂ под влиянием соломы колоссально возросла во всех без исключения случаях. Что же касается нитратного азота, то лишь в четырех из всех случаев наблюдается убыль его, во всех же остальных случаях он под влиянием соломы накапливается, хотя все время в значительно пониженных количествах, что и понятно при тех дозах соломы, которые в опыте брались. Характерно, однако, что отрицательное влияние соломы значительно слабее на почвах группы С, т. е. заметная роль в процессе, помимо всего прочего, принадлежит, повидимому, и характеру почвы.

Таблица 4.

№№ почвы	A1-A2		S1-S2		S3-S4		M1-M2		B1-B2		L1-L2		L3-L4		C1-C2		C3-C4	
	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы	Дл. оп. в дн.	% соломы
CO ₂ мг	14	3	44	3	92	3	132	3	146	2	146	2	208	3	208	3	208	3
мг	31,5	149,8	179,9	627,8	363,2	849,7	493,4	1501,0	119,6	444,3	167,5	596,2	341,5	1377,0	898,1	1368	462,7	291,2
на O	12,8	19,5	38,3	-12,2	18,3	40,1	69,4	15,4	17,5	26,3	30,1	94,1	69,6	47,7	66,1	957,7	37,1	37,1
милл. частей почвы	2,1	-11,6	-12,2		2,3		40,1	-4,2	-2,3	2,5	14,8	69,7	66,1	37,1	66,1	957,7	37,1	37,1

¹ Краткий сводный отчет за 1922-26 г.г., Пермь (1927)

² Bull., № 206, оп. ст. Pullman, Washington (1926)

Чрезвычайно интересно, что даже в Германии начинают ярче и ярче сказываться новые течения по вопросу о возможности непосредственного применения соломы в качестве удобрения. Можно думать, что это стоит в некоторой связи с преобладанием там значительного интереса к методу полевого опыта, который до недавнего прошлого был у них в тени. Так, весьма характерно, что в 1930 году в № 44 *Märkischen Landwirtes* (здесь цитирую по Jessen, см. ниже) Е. Н. Reipau описал опыт с внесением в почву свежей соломы, который дал такие результаты: 1 — депрессии в урожае от внесения соломы на почвах в хорошем культурном состоянии не наступает, что, по мнению автора, можно объяснить усиленным дыханием почвы (ср. выше опыт Sievers and Holtz); 2 — для уничтожения денитрификации на некультурных почвах достаточно добавить 2 dz CaCy, на га; 3 — под бобовые в последнем нет надобности и 4 — предубеждение практики против применения соломы поэтому неправильно. Столь категорические утверждения Reipau показались слишком смелыми W. Jessen и E. Gerdum¹ и они подвергли их экспериментальной проверке. Опыты (в течение 3-х лет) с картофелем на супеси, при внесении 75 dz воздушно-сухой соломы на га дали такие результаты в dz/га:

Таблица 5

	1927 г.		1928 г.		1929 г.		Сумма за 1927—29	
	без орган. веш.	Солома	О	Солома	О	Солома	О	Солома
Без азота	155,0	128,3	110,9	154,0	38,5	43,1	304,4	333,4
20 кг N на га	255,0	241,7	164,8	192,5	73,9	95,5	493,7	529,7
40 " " " "	333,3	318,3	211,0	226,4	143,2	158,6	687,5	705,3
60 " " " "	353,3	340,0	238,7	266,4	223,3	215,6	815,3	822,3

т. е. в данном случае имеем оч. благоприятное действие соломы. С своей стороны отметим, что в этих опытах количество примененной соломы было сравнительно небольшим.

Показательна дальше в этом отношении другая работа Е. Н. Reipau², в которой приводится обильный материал по удобрению разнообразных почв Германии соломой, вносимой в количестве 35—45 dz/га, с одной стороны, а с другой ряд опытов с использованием стерни. В общем результаты такие же, что у W. Jessen и E. Gerdum и выводы Reipau остались теми же, что отмечены выше. Характерно также его указание, что в Ав-

¹ Zt. Pfl. Dün. u. Bod., X, H. 2, S. 97 (1931).

² Stroh im Boden, „Die Technik in der Landw.“ 12, H. 1, S. 18, (1931).

ни, в округе Zeavalleus огуречные гряды 6 лет удобрялись только соломой и были наилучшими.

Так как процесс нитрификации, так нередко угнетаемый веже соломистым удобрением, имеет своего антипода в денирификации и т. к. в отношении последней наибольшее значение, очевидно, имеет не улетучивание элементарного N, а биологическое связывание его, а последний процесс стимулируется материалом, богатым углеводами, то в последнее время обратили внимание на соотношение C:N в органических материалах, вносимых в почву. Именно O. Lemmetmann¹ нашел, что вредное действие соломы и подобных ей веществ прекращается, если C:N = около 20 и % N в сухом веществе достигает 2. Это утверждение было проверено H. Engel², который опытным путем установил, что конечный результат зависит не только от соотношения C:N, но и от качественного состава вещества. Для иллюстрации этого автор дает такой пример; были взяты солоmistый навоз с C:N=16:1 и с общим N в 2,45%, а также корни люпина с C:N=15,2:1 и с 2,60% общего N. При разложении в одинаковых условиях было получено такое количество CO₂:

Таблица 6

	14 дн.		20 дн.	
	г CO ₂	% C	г CO ₂	% C
Навоз	1,817	11,5	2,501	15,8
Корни	3,435	21,8	3,966	25,2

Другими словами, огромная роль принадлежит качеству органического вещества. В общем же чем уже C:N, тем слабее продукция CO₂ и тем интенсивнее процесс нитрификации, но с падающим соотношением нитрификация не в меру с ним усиливается. Поэтому, по автору, C:N — недостаточный масштаб для измерения того или иного действия органического вещества. Отмечает также Engel и роль характера почвы: по его мнению в разных почвах и эффект будет различным. Этим я пока и ограничу эту чрезвычайно интересную область, к которой я еще надеюсь вернуться в специальной работе.

Заниматься искусственным навозом нас должно понуждать также и следующее обстоятельство. Наша солома из южных и особенно юго-восточных районов по своему химическому составу довольно сильно отличается от соломы западно-европейской и американской в сторону большего содержания в ней таких составных частей, как азотистые, а также и другие. Иллюстрируем это в отношении N рядом примеров, приведя их в следующей таблице:

¹ Zt. Pfl., Dün. u. Bod., A, 17, 321 (1930)

² Ibid., A, 20, 43, (1931)

Таблица 7

Солома	Германия (по Келлер)	Америка (по Генри)	SW СССР (по Широ- ких)	SE СССР (по Лиски- ер)	Н Кавказ (по Пав- кову)
Оз. пшеница .	0,480	0,544	0,514	0,898	0,983 %
„ рожь . . .	0,498	0,480	0,517	0,819	—

Т. е. особенно богата азотом солома из SE районов европейской части СССР. В отдельных пунктах района наблюдаются случаи весьма значительного богатства соломы азотом (до 1,248% N в соломе оз. пшеницы Костычевской оп. ст.). Это обстоятельство было бы, понятно, чрезвычайно ценным, если бы в этих пунктах почвы сильно реагировали на удобрение. Но как раз этого во многих случаях, по крайней мере в обычных условиях, не наблюдается. Солома же из района с ясной реакцией на удобрение по своему составу не так уже значительно отличается от западно-европейской и от американской, по крайней мере в отношении содержания азота.

Очень важным является вопрос о количественных запасах соломы. К сожалению точного учета не имеется, имеющиеся же данные достаточно противоречивы, несмотря на то, что взяты они из одного и того же источника (Ц.С.У). Н. С. Розанов¹, например, дает такой материал по этому вопросу: если на 1 голову скота потребуется в день 3 кг соломы, то в год это составит 8,4 цнт. Действительные же запасы соломы в разных частях Союза выражаются в цнт. в таких величинах:

Северо-восток . . .	3,77	Ц. Ч. О.	2,62	Нижне-волжск. . . .	9,51
Карельск. респ. . .	1,88	Вятский район . . .	6,88	Крым	0,49
Ленинград обл. . .	6,70	Уральск. обл. . . .	3,77	Сев. Кавказ	1,14
Запад.	2,20	Башреспубл.	3,77	Украина	2,78
Центр.Пром. . . .	3,44	Средневолжск. . . .	2,13	Белоруссия	2,29

т. е. в большинстве районов, по этим данным, подстилочной соломы не хватает до 50% потребного количества. А в то же время Ф. Т. Перитурин² общие запасы соломы в СССР и ее расход определяет в тысяч. т так:

Всего	На корм и подстилку	На отопле- ние	Проч. хоз. расходы	Остает. неис- пользов.
123.720	96.632	12.534	7.884	6.670

т. е. по этим подсчетам запасы неиспользуемой соломы огромны. Но мне кажется подход к их определению Н. С. Розанова более правилен, так как это продукт громоздкий, мало доступный к перевозке его из мест избытка к местам, где в нем ощущается потребность. В этой части вопрос всякий раз будет иметь местное решение, тем более, что на подстилку могут быть применены и другие материалы.

¹ Торф. № 2, стр. 37 (1930)

² Удобр. и урожай, № 3, стр. 213 (1930).

Значительный интерес представляют возможности использования, при приготовлении искусственного навоза, наших низкопроцентных фосфоритов, как источника P_2O_5 для растений, в которой у нас ощущается такая огромная потребность на площади почти всего Союза. Как известно, наша страна обладает огромными запасами таких фосфоритов, притом же широко распространенных, что даст возможность во многих случаях иметь под руками этот материал.

Остановимся в кратких чертах на рецептах смесей, рекомендуемых различными авторами для приготовления искусственного навоза. Насколько известно, впервые это было сделано на Ротамстедской опытной станции в Англии. Работники этой станции Н. В. Hutchinson и Е. Н. Richards¹ рекомендуют такую смесь: соломы 100 частей + 0,7 части азота в виде мочевины или $(NH_4)_2CO_3$; подходящ также $CaCN_2$, когда же применяется $(NH_4)_2SO_4$, то необходимо еще прибавлять известь. Солома по возможности тщательно перемешивается с тем или иным источником азота и до оптимума приливается вода. Несколько позднее этот рецепт был изменен и предлагается брать на 6 цнт. соломы 0,2 цнт. особого патентованного средства, под названием „адко“, причем по данным J. Bosco² состав „адко“ непостоянен и колеблется в таких пределах:

$CaCN_2$	40—50%	Солома перемешивается с препаратом, а затем увлажняется водою до оптимума.
Фосфорита	25—30 „	
Извести	25—30 „	
K_2SO_4	ок. 6 „	

O. Lemmermann и E. Gerdum³ рекомендуют брать соломенную сечку (до 2 см длиною) и облить ее раствором 4 кг мочевины в 600 л воды. W. V. Halversen and E. F. Forgerson⁴ на 1 т соломы брали 100 ф. извести и разное количество азота (0,25 — 0,50 — 1,00 — 3,00%) в виде $(NH_4)_2SO_4$, а W. A. Albrecht⁵ применял на 100 частей соломы 7,5 кг смеси, состоящей из 45% $(NH_4)_2SO_4$, 15% суперфосфата и 40% тонко измолотого известняка. R. C. Collison and H. J. Copp⁶ составляли смесь таким образом: на 1 т соломы бралось 60 ф. $(NH_4)_2SO_4$, 30 ф. суперфосфата, 25 ф. KCl и 50 ф. извести. Некоторые авторы, как например, Fr. Zucker⁷, к смеси соломы и цианамиды кальция, рекомендует добавлять некоторое количество почвы.

Несколько слов относительно состава искусственного навоза. Очевидно, он не будет постоянным, а будет сильно колебаться в зависимости и от исходных продуктов, из которых составля-

¹ Journ. of Min. of Agr., Vol. XXVIII, № 5, 398—411 (1921).

² Deut. landw. Rundschau, Bd. 7, H. 2, S. 134 (1931)

³ Zt. f. Pfl., Dång. u Bod., Bd. VI. H. 11, 481 (1927).

⁴ Journ. of the Americ. Soc. of Agr., Vol. 19, № 7, (оттиск) (1927).

⁵ Zt. f. Pfl. Dün. u Bod., B. VIII, H. 7, 366 (1929).

⁶ Chem. Abstr., Vol. 22, 2432 (1928).

⁷ Zt. f. Pfl., Dün. u Bod., H. 5, 206 (1928).

ется навоз, а затем и от условий разложения. В некоторых случаях он очень мало отличается, в отношении важнейших составных частей, от естественного навоза. Вот для примера данные О. Lemmermann und E. Gerdum¹.

Таблица 8.

	H ₂ O %	Сух. вещ. %	N %	Орган. вещ. %	C %	C:N
Обычный навоз через 3—5 мес.	77,0	23,0	0,55	17,0	8,5	15:1
Зимний коровий навоз, при хорошем уходе	79,7	20,3	0,46	15,0	7,5	16:1
Искусственный навоз 1925 года	79,5	20,5	0,43	15,0	7,5	17:1
" " 1926 "	73,7	26,3	0,44	19,4	9,7	22:1

Этим я и закончу эту общую часть работы, отметивши, следовательно, что искусственный навоз по составу своему в той или иной степени приближается к естественному, а при применении, как мы видели, частично, в той или иной степени, заменяет его. В нашем исследовании меня интересовали три стороны вопроса: во-первых для многих частей нашей страны в навозе интересен не только азот и его органическая часть, но и фосфор. Ис с этой стороны было очень важным узнать, — как отзывается на качестве низко-процентных меловых фосфоритов компостирование их с соломой, во-вторых мне казалось очень важным подобрать наиболее нелесообразно соотношение компонентов смеси. И, наконец, в третьих представлялось суще-

¹ Выше цитиров. работа.

% H ₂ O в опыт.	75				75	
	(NH ₄) ₂ SO ₄ в г	8,05	16,1	32,2	48,3	16,1
Фосфорита в г	10,0				10,0	20,0
	1	2	3	4	5	6
Было взято сух. в г	430,5	438,7	454,8	470,9	438,7	448,7
Получено " " "	298,2	325,9	325,9	346,3	335,9	317,0
Потеря " " "	132,4	112,8	128,9	124,6	112,8	131,7
" " " %	30,8	25,7	28,3	26,5	25,7	29,3
Было взято N в г	4,973	6,552	9,703	12,866	6,552	6,552
Получено " " "	3,430	5,834	8,604	10,670	5,834	6,024
Потеря " " "	1,543	0,718	1,105	2,196	0,718	0,528
" " " %	31,03	10,96	11,38	17,06	10,96	8,06
Было взято P ₂ O ₅ в г	2,262	2,262	2,262	2,262	2,262	3,835
Получено " " "	1,452	1,470	1,770	1,849	1,470	2,429
Потеря " " "	0,810	0,792	0,492	0,413	0,792	1,406
" " " %	35,81	35,01	21,75	18,26	35,01	36,65

ственным подвергнуть процесс компостирования учету со стороны количественной, с точки зрения баланса его составных частей и со стороны влияния разновидностей искусственного навоза на урожай растений. Со всех этих точек зрения мы и изучали искусственный навоз, в результате чего и были получены результаты, описываемые ниже.

Было поставлено два лабораторных опыта компостирования, один полевой опыт с сахарной свеклой и два опыта вегетационных. Аналитическая часть работы, под руководством автора, осуществлена агрохимиками С. К. Куницыным, В. М. Каменской и Н. Г. Добровольским. Средства на исследование, как упоминалось, были отпущены Комитетом по Химизации Народного хозяйства СССР.

Опыт 1. Исходным материалом для искусственного навоза послужили: 1—солома оз. ржи, урожая 1928 г., полученная с Харьковской оп. ст., % N в соломе 0,823, а общее количество $P_2O_5 = 0,167\%$. 2—Изюмский меловой фосфорит, содержащий $15,73\%$ P_2O_5 , из которой в $0,2\%$ HCl растворилось $7,13\%$ или $45,3\%$ от общего количества и 3— $(NH_4)_2SO_4$ с $19,61\%$ N.

Опыт был так сконструирован, что в нем количество соломы во всех модификациях оставалось одним и тем же, а именно 412,6 г абсол. сухой соломы (с $8,3\%$ гигроскопич. влаги). Менялись же количества трех компонентов, а именно: воды, $(NH_4)_2SO_4$ и фосфорита. Длительность опыта равна 4 месяцам. Компостирование шло при обычной температуре в цинковых вагнеровских сосудах. Схема опыта, а также учет отдельных составных частей навоза приведен в следующей таблице:

Таблица 9

	30	50	75	100	75		
	16,1				32,2		
30,0	10,0				10,0	20,0	30,0
7	8	9	10	11	12	13	14
458,7	438,7	438,7	438,7	438,7	454,8	464,8	474,8
329,8	332,8	310,8	325,9	377,2	325,9	326,6	342,3
128,9	105,9	127,9	112,8	61,5	128,9	138,2	132,5
28,3	24,1	29,1	25,7	14,0	28,3	30,4	27,9
6,552	6,552	6,552	6,552	6,552	9,709	9,709	9,709
5,376	5,723	5,843	5,834	4,677	8,604	8,328	8,387
1,176	0,829	0,709	0,718	1,875	1,105	1,381	1,322
17,96	12,66	10,82	10,96	28,63	11,38	14,22	13,61
5,408	2,262	2,262	2,262	2,262	2,262	3,835	5,408
3,051	1,247	1,244	1,470	0,879	1,770	2,939	4,083
2,357	1,015	1,018	0,792	1,583	0,492	0,896	1,325
43,59	44,83	44,99	35,01	69,98	21,75	23,16	24,50

Рассмотрим приведенные в таблице 9 данные. Прежде всего отметим, что схема опыта захватила исследованием три фактора, три основных компонента искусственного навоза, это — вода, серно-кислый аммоний и фосфорит в различных комбинациях. О чем же говорят эти данные? Во всех решительно испытанных комбинациях мы наблюдаем значительную убыль сухого вещества, в максимуме достигшую 30,8% и в минимуме 14,0%, так что можно сказать, что процесс разложения, со свойственными ему реакциями, протекал достаточно интенсивно. Если не считаться с минимальной в данном опыте потерей в 14,0%, возможно случайной, то можно сказать, что ярко значительное разнообразие условий компостирования не проявилось сколько-нибудь ярко на процессе распада сухого вещества. В самом деле, за отмеченным исключением, размах потерь сухой массы определен в наших условиях такими предельными величинами: максимум 30,8% и минимум 24,1%. И это на фоне сильных колебаний в количестве испытанных компонентов. Так что до известной степени, с точки зрения потерь сухого вещества, разнообразие испытанных условий компостирования не проявилось сколько-нибудь определенно. Совершенно другое мы видим в отношении других составных частей искусственного навоза.

Оказалось, что потери N и P₂O₅ наблюдались также во всех без исключения случаях компостирования, но размах этих потерь весьма значителен. Так оказалось, что для N мы имеем максимум потерь 34,14% и минимум 6,85%; соответствующие величины для P₂O₅ будут 69,98% и 18,26%. Особенно поражает величина максимальной потери P₂O₅, которая совпала, кстати сказать, с максимальной же потерей и азота. Но если принять, что эта величина по той или иной, неизвестной нам, причине, — случайного характера, то и тогда предельной величиной в наших опытах явится 45,03% потерь фосфорной кислоты. Нельзя иначе назвать эти величины, как катастрофическими и опять таки повторим, что нужны очень веские основания, чтобы идти на такие жертвы. Правда и в отношении N, и P₂O₅ наш опыт дает достаточный выбор условий компостирования, и если подходить к нему только с точки зрения наименьших потерь и N, и P₂O₅, то условия, приведенные в колонках 3 и 4 таблицы 9, явятся оптимальными, так как при обычных затратах сухого вещества потери этих элементов близки к минимуму. Особенно в этом отношении выделилась комбинация 75% воды, 32,2 : серно-кислого аммония и 10,0 г фосфорита, т. е. в соотношении солома: соль аммония: фосфорит = 41, 3:3,2:1.

Посмотрим, как шел процесс компостирования под влиянием изученных факторов.

Во-первых остановимся на влиянии влаги на ход процесса. Оказалось (см. колонки 8, 9, 10 и 11 в таблице 9, что максимум влаги совпадает с минимумом потерь сухого вещества и мин-

симумом потерь N и P_2O_5 . В пределах от 30 до 75% по весу влаги нет существенной разницы в потерях ни сухой массы, ни азота, что же касается P_2O_5 , то при одинаковом размере потерь при 30 и 50% влажности, при 75% наблюдаем некоторое, довольно заметное снижение ее потерь. Но в общем можно сказать, что рассматриваемый фактор в условиях опыта оказался проявившимся слабо, не характерно, добавим, в отличие от гниения естественного навоза.

Количество $(NH_4)_2 SO_4$ (колонки 1, 2, 3 и 4) почти не сказалось на размере потерь сухого вещества и очень сильно проявилось в потерях N и P_2O_5 , как абсолютных, так и относительных. А именно: чем больше было взято в смесь соли, тем меньше были потери и N, и P_2O_5 . С особой правильностью это сказалось в отношении P_2O_5 (сравните соответственно колонки девятой таблицы 12, 13, 14 и 5, 6, 7), в отношении же N исключением явилась лишь максимальная доза $(NH_4)_2 SO_4$.

Количество фосфорита проявилось, сравнительно, менее резко, чем количество сернокислого аммония. На потерях сухого вещества см. колонки 5, 6, и 7 таблицы 9) оно очень слабо сказалось, (на улетучивании N также не сильно и вне зависимости от количества фосфорита: хотя максимум потерь совпал с максимумом количества фосфорита, но зато минимум потерь отвечает не минимуму количества фосфорита, а его среднему количеству. И, наконец, в отношении потерь P_2O_5 , наши давние отмечают, что чем больше было введено в смесь фосфорита, тем больше и потери P_2O_5 , но различия не так резки в относительных размерах потерь. Они очень глубоки в потерях абсолютных. Вот для иллюстрации соответствующие пересчеты:

Таблица 10

Фосфорита	10	20	30 г	т. е. от удвоения и утроения количества фосфорита в смеси почти удвоились и утроились потери P_2O_5 в абсолютных величинах.
Потери P_2O_5 в г	0,792	1,406	2,357	
"	100,0	177,5	297,7	
Потери P_2O_5 в %	35,01	36,67	43,61	
То же в %/о	100,0	104,7	124,6	

Так как опыт велся в замкнутых сосудах, т. е. в условиях когда потери через выщелачивание абсолютно исключались, ты отмечаемые нашими исследованиями потери и N, и P_2O_5 должно быть отнесены за счет улетучивания их. Т. е. и здесь наблюдаем картину вполне аналогичную нашим прежним опытам с навозом природным, а не искусственным. Лежащий в основе один и тот-же, примерно, процесс дал и результаты более или менее аналогичные.

Необходимо еще остановиться на таком обстоятельстве. Отмеченные выше потери и сухого вещества, и N, и P_2O_5 говорят о том, что в процессе компостирования протекли глубокие

Таблица 11

	Исходный фосфорит	75																			
		10					20					30									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
% воды		80,5	16,1	32,2	48,3	16,1															32,2
(NH ₄) ₂ SO ₄ %		10															30				
Фосфорита %		10															30				
Весь N в % на сух. вещ.	—	1,01	1,66	2,54	2,90	1,66	1,80	1,53	1,62	1,74	1,66	1,07	2,54	2,42	2,33						
Белков N в % „ „	—	0,86	1,13	0,88	1,06	1,13	1,07	0,98	0,61	1,05	1,13	0,45	0,88	1,08	1,15						
Белков N в % от всего	—	85,15	68,07	34,64	36,55	68,07	59,44	64,05	37,65	60,34	68,07	42,06	34,64	44,63	49,14						
Вся P ₂ O ₅ в % на сух. вещ.	15,73	0,487	0,451	0,543	0,525	0,451	0,766	0,925	0,375	0,400	0,451	0,180	0,543	0,900	1,193						
P ₂ O ₅ растворяемая в 0,2% HCl	3,30	0,306	0,326	0,340	0,328	0,326	0,529	0,694	0,251	0,314	0,326	0,126	0,340	0,611	0,889						
	—	0,289	0,305	0,306	0,302	0,305	0,497	0,595	0,223	0,268	0,305	0,110	0,306	0,583	0,750						
	—	0,017	0,021	0,084	0,026	0,021	0,032	0,099	0,028	0,046	0,021	0,016	0,034	0,028	0,139						
P ₂ O ₅ нерастворив.	12,43	0,181	0,125	0,203	0,197	0,125	0,239	0,231	0,124	0,086	0,125	0,054	0,203	0,289	0,304						
Вся P ₂ O ₅	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0						
P ₂ O ₅ растворяемая в 0,2% HCl	20,98	63,0	72,0	62,5	62,0	72,0	69,0	75,0	67,0	78,5	72,0	70,0	62,5	68,0	74,5						
	—	59,5	67,5	56,5	57,5	67,5	65,0	64,5	59,5	67,0	67,5	61,0	56,5	65,0	63,0						
	—	3,5	4,5	6,0	5,0	4,5	4,0	10,5	7,5	11,0	4,5	9,0	9,0	9,0	11,5						

азнообразные процессы, затронувшие весьма сильно природу си, вовлекшие отдельные ее компоненты в те или иные вращения и взаимодействия, словом, переработавшие эту ально гетерогенную смесь и давшие новое вещество,— то, мы называем искусственным навозом. К выявлению характера х процессов были привлечены ряд других методов исследова-. Были определены, помимо общих количеств азота и фос-ной кислоты, белковый азот, а также и отдельные формы динений фосфорной кислоты по методам, примененным в свое мя при исследованиях натурального навоза. В следующей лице 11-приведены соответствующие данные (см. таб. 11).

К сожалению столь же детально в этом опыте не была про-лизирована солома. В опыте же втором, описываемом ниже,) было сделано и, как увидим, оказалось, что в соломе белко-й N в % от общего составил 54,16%, т. е. примерно $\frac{1}{2}$ всего та. Если очень условно принять это за масштаб для сравне-я и для эгого опыта, то не трудно констатировать, что ком-стирование смеси сопровождалось значительными в этом ношении сдвигами. В самом деле, по всему опыту белковый от в % от общего был в минимуме 34,64% и в максимуме ,15%, т. е. размах явления оч. широкий. В деталях же оказа-сь следующее:

1—при прочих равных условиях чем больше вводилось в смесь $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (колонки 11 таблицы 2,3,4,5), тем относительно мень-я доля минерального азота переводилась в органическую; -до известного предела (75%) чем больше было воды в смеси, м (колонки 9, 10, 11 и 12) выше % белкового N от общего; -количество фосфорита в смеси сказалоь положительно на вышении количества белкового азота лишь при повышенной зе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (сравните в таблице 11 колонки 6,7,8 и 13,14,15).

Рассмотрим с этой-же точки зрения и P_2O_5 , как видно в та-лице очень детально обрисованную нашими анализами. В исход-ом фосфорите P_2O_5 , растворимой в 0,2% HCl, содержалоь всего шь 21% (колонка 1, табл. 11), тогда как в опыте легко рас-юримая фосфорная кислота в % от общей составляла от 62,5) 78,5%, т. е. в отношении P_2O_5 наблюдаем в условиях компо-ирования весьма значительную передвижку ее. Весьма и весьма ачительная роль в этом отношении оказывается принадлежит иющей соломе. Доказательство этого мы видим в данных ециального опыта, поставленного нами с целью выявить имен-) эту сторону дела. Опыт заключался в следующем: были взяты от же изюмский фосфорит в смеси с тем же $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, но без омы, в соотношениях, точно соответствующих таковым же описываемом главном опыте с компостированием и в тех же оловиях и влажности и t° держались тот же срок (4 мес.), затем образцы были обычно проанализированы. В таблице 12 риведен полученный нами аналитический материал, как в абсо-ютных, так и относительных величинах (см. таб. 12).

Таблица 12.

	Исходный люксемский фосфорит														
	75					75					75				
	8,05	16,1	32,2	48,3	16,1	10	20	30	30	49	5,16	16,1	28,54	32,80	32,2
% воды															
(NH ₄) ₂ SO ₄ г															
Фосфорита г															
P ₂ O ₅ легкораствор. в % на фосфорит	3,30	3,73	5,16	3,95	4,18	5,16	1,7	0,44	5,22	4,49	5,16	4,50	3,95	1,42	0,49
То же в % от всей P ₂ O ₅	20,98	23,71	32,80	25,11	26,64	32,80	7,44	2,80	33,19	28,54	32,80	28,61	25,11	9,03	3,12

Таким образом, если сравнить соответствующие величины таблицы 11 и 12, нетрудно убедиться, какая огромная роль в процессах превращения P₂O₅ в искусственном навозе принадлежит гниющей соломе. Характерно, однако, что и в отсутствии соломы условия опыта сильно отозвались на характере превращений P₂O₅ фосфорита. Так как опыт велся в нестерильных условиях, то, повидимому, отмеченные нашим опытом различия необходимо отнести также и на счет деятельности микробов. Но что огромная роль принадлежит также и количеству фосфорита, об этом особенно убедительно говорят данные таблиц 11 и 12 (сравните колонки 6, 7, 8 и 13, 14, 15, особенно в табл. 12).

Другие условия опыта сравнительно слабо отозвались на мобилизации фосфорной кислоты фосфорита.

Полученные при компостировании образцы навоза были испытаны в вегетационном опыте с овсом на доступность их фосфорной кислоты растению. Как мною в свое время было указано¹, в такого рода опытах огромная роль принадлежит углеводной группе, особенно когда ее количество относительно велико. В данном случае, как мы видим, колебания в потерях сухой массы были при компостировании приблизительно незначительными, за исключением одного образца (табл. 9, колонка 11).

И хотя анализа на количество клетчатки и целлюлозы здесь не было произведено, но судя по убыли сухого вещества, надо полагать, различия между отдельными образцами не будут значительными. Все образцы навоза вносились по количеству P₂O₅.

¹ Журн. Оп. Агр., 498—528, особенно: 520 стр. (1911)

так, чтобы на сосуд было внесено 0,29 г P_2O_5 . Для опыта была взята почва с ХОС—ХОС (слабо деградированный чернозем) и сосуды набивались сырой (с 16,4% влаги) почвой. Опыт велся при 60% от полной влагоемкости. Набивка сосудов была произведена 20/V—1929 г., посадка овса 21/V, а 23/V появились первые всходы. 6/VI удалены лишние растения (оставлялось по 5 растений на сосуд), 5/VII отмечено выметывание овса, 7/VIII овес собран. Результаты учета в следующей таблице 13 в среднем из хорошо сошедшихся показаний параллельных сосудов (минимум отклонения 0,12%, максимум 6,50%, за исключением колонки 17 таблицы, где параллельные сосуды сильно различались) см. таб. 13).

Всматриваясь внимательно в результаты опыта, мы должны будем сказать что несмотря на то, что в условиях опыта наша почва оказалась оч. отзывчивой на фосфорную кислоту, тем не менее, действие искусственных навозов определилось не их фосфорной кислотой, а количеством введенного в них при начале опыта азота. Об этом особенно убедительно говорят цифры рожая колонок с одной стороны 7,8,9 и 10, а с другой 18,19 и 20, если судить по данным общего урожая особенно. И только на фоне избыточного количества $(NH_4)_2(SO_4)$ (V) колонки 18,19 и 20 рожай зерна правильным нарастанием отметил и нарастание компостах количества фосфорита. При наличии большого количества углеводов в компостах их физиологический эффект, как известно, и определяется, в условиях вегетационного опыта, количеством азота, доступного растениям. В этих видах не будем здесь приводить результаты второго вегетационного опыта 1930 г., с новыми компостами, так как и его показания аналогичного характера.

2-ой опыт с компостированием

В развитие и дополнение к опыту первому был поставлен опыт второй, причем исходные продукты были взяты те же, т. е. ржаная солома, азотистые удобрения и изюмский меловой фосфорит.

Изменения, по сравнению с оп. 1, были такие:

- 1) изучалось влияние температуры на ход компостирования,
- 2) продолжительность компостирования,
- 3) разные источники азота,
- 4) поведение отдельных компонентов смеси.

Достигалось это в таких условиях: опыт велся в вагнеровских вегетационных сосудах; соотношение компонентов было таким: на 1000 г воздушно-сухой соломы бралось 14 г азота и 10,5 г P_2O_5 , ко всей этой смеси добавлялось воды в количестве равном по весу смеси (50% влажности); разности температуры достигались размещением сосудов в стоящем на опытном поле помещении, в различных частях его, а именно в подвале

погребе, сарае, на чердаке, а также отдельно в рядом стоящем вегетационном домике. В погребе температура была оч. устойчивая, все время опыта удерживалась на высоте 11—12° С. В сарае наблюдались обычные суточные колебания температуры. На чердаке же и в вегетационном домике температура была того же характера, что и в сарае, но с более резкой амплитудой. В качестве источников азота, испытывались NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Начат опыт был 17 июля 1929 г. и закончен 17-го сентября того же года. Состав взятых компонентов на основные элементы был таким:

	Без удобрения	½ нормы NH_4NO_3 +					½ нормы	
		0	Na_2HPO_4	Суперфосфат	CaHPO_4	Томасшлак	Влаги	
							$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
							8,05	16,1
Фосфорита								
	1	2	3	4	5	6	7	8
Общий урожай в г	10,05	18,53	25,38	21,84	24,79	17,77	11,55	12,66
Зерно г	4,85	8,97	11,60	9,58	11,99	8,55	5,69	6,24
% зерна	48,2	48,5	45,7	44,0	48,4	48,1	49,4	49,5
Вес 1000 зерен в г	18,4	17,7	19,2	18,4	20,1	21,2	18,3	19,3
Общий урожай %	16,0	84,8	116,2	100,0	113,5	81,4	52,9	58,0
Зерно в %	50,6	93,6	121,1	100,0	125,1	89,2	59,4	65,1

	Роль температуры				Роль	
	Погреб	Сарай	Чердак	Вегетационный домик	½ месяца	1 месяц
	1	2	3	4	5	6
Взято сух. вещ. г	1003,2	1003,2	1003,2	1003,2	1003,2	1003,2
Получено сух. вещ. г	722,0	690,6	648,5	657,4	846,3	761,9
Потеря " " "	281,2	312,6	354,7	345,8	156,9	241,3
" " " %	28,4	31,2	35,4	34,5	15,6	24,1
Взято N г	20,267	20,267	20,267	20,267	20,267	20,267
Получено N г	15,840	17,740	15,630	16,110	16,340	17,140
Потеря " "	4,427	2,527	4,637	4,157	3,927	3,127
" " %	21,8	12,5	22,9	20,5	19,4	15,4
Взято P_2O_5 г	13,077	13,077	13,077	13,077	13,077	13,077
Получено P_2O_5 г	9,097	7,389	7,197	10,390	13,620	9,219
Потеря " г	3,980	5,688	5,880	2,687	+ 0,543	3,858
" " в %	30,4	43,5	45,0	20,5	+ 4,1	29,5

	% H ₂ O	Общий N %	Белковый N %	Белковый N в % от общего	Вся %
Ржаная солома .	13,54	0,72	0,38	54,16	0,143
Измюский фосфорит с 17,77% P ₂ O ₅					
% N в различных солях			NaNO ₃ 14,29	(NH ₄) ₂ CO ₃ 29,25	(NH ₄) ₂ SO ₄ 19,61

В течение опыта влажность материала все время поддерживалась на одном уровне путем ежедневной поливки по весу. Схема опыта и учет потерь приведены в таблице 14. Там, где в опыте не изучалось влияние температуры, сосуды стояли в вегетационном домике (см. таблицу 14).

Таблица 13

NH₄NO₃ + образцы искусственного навоза в порядке таблицы 9-ой

75%		75%			30%	50%	75%	100%	75%		
32,2	48,3	16,1 г			16,1				32,2		
10 г		10	20	30	10				10	20	30
9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
24,37	27,94	12,66	17,66	16,59	15,46	18,06	12,66	4,81	24,37	25,31	25,07
10,72	12,33	6,24	9,17	8,33	7,56	9,15	6,24	1,93	10,72	12,06	13,10
44,0	47,6	49,5	52,0	50,2	49,1	50,8	49,5	40,0	44,0	47,5	52,4
19,7	20,6	19,3	20,7	18,9	20,2	20,2	19,3	18,7	19,7	18,5	19,5
111,5	127,9	58,0	80,8	76,0	70,8	82,7	58,0	22,0	111,5	116,0	114,8
111,9	139,2	65,1	95,7	86,9	78,9	95,5	65,1	20,1	111,9	125,9	136,8

Таблица 14

времени		Роль источника N			Солома					
1 ½ месяца	2 месяца	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	○	Фосфорит	(NH ₄) ₂ SO ₄	Фосфорит + (NH ₄) ₂ SO ₄ но без воды	Фосфорит + (NH ₄) ₂ SO ₄	
7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1003,2	1003,2	1029,8	979,6	1003,2	865,0	931,6	936,7	1003,2	1305	
714,8	698,4	706,7	626,4	723,2	615,9	682,0	669,7	1003,2	1305	
288,4	304,8	323,1	353,2	271,0	249,1	249,6	266,9	0,0	0,0	
28,8	30,4	31,4	36,0	27,0	28,8	26,8	28,5	0,0	0,0	
20,267	20,267	20,267	20,267	20,267	6,287	6,227	20,267	20,267	164,127	
16,870	17,040	12,010	7,830	16,630	4,508	4,256	16,280	19,950	145,5	
3,397	3,227	8,257	12,437	3,637	1,719	1,971	3,987	0,317	18,627	
16,8	15,9	40,7	61,4	17,9	27,6	31,6	19,7	1,5	11,3	
13,077	13,077	13,077	13,077	13,077	1,237	13,077	1,237	13,077	11,84	
8,221	7,752	8,409	8,646	10,130	1,293	7,298	1,373	—	—	
4,856	5,325	4,668	4,431	2,947	+ 0,056	5,779	+ 0,126	—	—	
37,1	40,7	35,7	33,9	22,5	+ 0,4	44,2	+ 11,00	—	—	

Приведенные в таблице 14 результаты опыта дают возможность заключить, что:

1) влияние температуры, в условиях опыта, было таким:

а) чем выше t° , тем большая потеря сухого вещества, причем колебания t° (чердак и домик) повысили распад сухого вещества, но не сильно, сравнительно с более устойчивой t° сарая, но вообще различия между ними небольшие;

б) за исключением сарая, температура не сказалась на величине потерь азота; в общем потери N достигли $\frac{1}{3}$ его количества в исходном материале;

в) для P_2O_5 максимальные потери, достигшие более чем $\frac{2}{3}$ ее количества в исходном материале, наблюдались при повышенной t° компостирования; но минимальные потери ($\frac{1}{3}$) были не при самой низкой t° , а в вегетационном домике.

2) Время компостирования сказалось следующим образом:

а) потери сухого вещества тем больше, чем дольше шло компостирование (в опыте — зависимость прямая);

б) потери N не выявили какой-либо связи с временем и даже максимум потерь пришелся на наименьший срок компостирования;

в) совершенно иная картина для P_2O_5 : за $\frac{1}{2}$ мес. компостирования никакой потери P_2O_5 в данном опыте не было, за 1 мес. она достигла уже $\frac{1}{3}$ взятого количества, а $1\frac{1}{2}$ —2 мес. — $\frac{2}{3}$ количества P_2O_5 , взятого в опыт.

3. Разные источники азота оказали характерное и заметное влияние на процесс компостирования:

а) наибольшие потери сухого вещества были при $(NH_4)_2CO_3$, и наименьшие при $(NH_4)_2SO_4$; $NaNO_3$ занимает промежуточное место;

б) чрезвычайно большие различия в потерях азота: они прямо огромны ($\frac{2}{3}$ от исходного) для $(NH_4)_2CO_3$, очень велики ($\frac{2}{5}$) для $NaNO_3$ и обычны (около $\frac{1}{5}$) для $(NH_4)_2SO_4$;

в) велики также различия и в потерях P_2O_5 : в общем для $NaNO_3$ и $(NH_4)_2CO_3$ они одинаковы, достигая $\frac{1}{3}$ от исходного и наименьшими потери P_2O_5 были при $(NH_4)_2SO_4$ ($\frac{1}{5}$ от исходного).

Чрезвычайно интересно сложилась картина потерь отдельных компонентов смеси, когда она бралась не полностью, а расчлененно (колонки 12, 13 и 14 таблицы 14). Если в потерях сухого вещества не было разницы, когда мы брали одну солому или же солому в комбинации с одним фосфоритом или с одним $(NH_4)_2SO_4$, и в этих случаях потери достигали, примерно, $\frac{1}{3}$, то уже для азота наблюдаем совершенно другое: азот соломы, компостированной изолированно или же в смеси с фосфоритом терялся, примерно, в одинаковом количестве, в размере $\frac{1}{3}$ его исходного количества. Но когда к соломе был примешан $(NH_4)_2SO_4$, то абсолютно потери азота весьма значительно выросли, но относительно они почти в таком же размере упали. Любопытно поведение P_2O_5 соломы: сама по себе солома не потеряла P_2O_5 , при компостировании, но когда к ней был примешан $(NH_4)_2SO_4$,

потери P_2O_5 выросли до $\frac{1}{10}$. Но особенно они были велики при комбинации соломы и фосфорита, достигнув за 2 месяца компостирования 44,2% от исходного количества.

В условиях полной смеси в пределах всего 2 опыта мы констатируем такой размах потерь:

- | | | | |
|--------------------------------|-------|------------|--------|
| а) для сухого вещества минимум | 15,6% | и максимум | 36,0%. |
| б) . азота минимум | 12,5% | и максимум | 61,4% |
| в) . P_2O_5 . | 0,0 | (+4,1%) | 45,0%. |

Представляло также значительный интерес посмотреть и в этом опыте, насколько далеко и в какой степени продвинулся при различных условиях процесс взаимодействия компонентов смеси и какие результаты при этом получились. В следующей таблице 15 приведем аналитический материал по формам соединений азота и фосфорной кислоты.

В первую очередь остановимся на соединениях азота. Если за масштаб для сравнения принять сухую смесь составных частей искусственного навоза, а в ней белковый азот составил 43,81% от общего азота, то при разных условиях опыта произошли такие в этом отношении изменения: при компостировании $\frac{1}{2}$ и 1 месяц количество белкового азота относительно общего не изменилось, а так как количество общего азота за эти сроки удвоилось, то следовательно абсолютно и количество белкового азота также удвоилось; И относительно, и тем более абсолютно сильно возросла доля белкового азота при всех остальных условиях компостирования, тем самым свидетельствуя о больших сдвигах в этом отношении, об интенсивно протекающих процессах распада и превращения, переработки составных частей смеси. Выделилось при этом поведение смеси с $(NH_4)_2CO_3$. При резко пониженном, сравнительно с другими источниками азота, общем количестве азота, доля белкового азота относительно очень высока (88,90%). Что же касается роли температуры и времени компостирования, то в изученных пределах разницы между $1\frac{1}{2}$ мес. и 2 мес. никакой не оказалось. Точно также мало заметно в этом отношении и влияние температуры.

Гораздо отчетливее проявилось влияние изученных факторов на формах соединений фосфорной кислоты. В сухой смеси трех исходных продуктов фосфорной кислоты, растворимой в 0,2% HCl, оказалось 60,15%. За два месяца компостирования оно изменилось при $(NH_4)_2SO_4$, как источнике азота (61,79% от общего количества фосфорной кислоты). Но это соотношение резко нарушилось при иных источниках азота: 40,15% при $(NH_4)_2CO_3$, и даже 32,78% при $NaNO_3$. Соответственно в эту же сторону шел процесс накопления белкового, т. наз. нерастворимого фосфора: с 38,21 при $(NH_4)_2SO_4$ оно поднялось до 59,85% при $(NH_4)_2CO_3$ и до 67,22% при $NaNO_3$.

	Роль температуры				Роль		
	Погреб	Сарай	Чердак	Вегетацион. домик	½ месяца	1 месяц	
	1	2	3	4	5	6	
Общий $\frac{1}{2}$ N в %	2,195	2,57	2,41	2,45	1,93	2,25	
Белковый N в %	1,15	1,36	1,25	1,17	0,87	0,98	
Белковый N в % от общего .	52,51	52,92	51,86	47,75	44,55	43,55	
Вся P_2O_5 в %	1,26	1,07	1,11	1,58	1,61	1,21	
P_2O_5 рас- творимая в 0,2% HCl	вся в %	1,08	0,856	0,772	1,15	0,894	0,861
	минеральная	1,03	0,814	0,756	1,14	0,771	0,785
	органическая	0,05	0,042	0,016	0,01	0,123	0,076
Нерастворимая P_2O_5 в % . .	0,18	0,21	0,34	0,43	0,72	0,35	
Вся P_2O_5	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
P_2O_5 рас- творимая в 0,2% HCl	вся	85,7	80,0	69,55	72,78	55,52	71,15
	минеральная	81,74	76,07	68,11	72,14	47,89	64,88
	органическая	3,96	3,93	1,44	0,67	7,63	6,27
Нерастворим. P_2O_5	14,30	20,00	30,45	27,22	44,48	28,85	

Важно, однако, отметить, что легко растворимая органическая фосфорная кислота при этом во всех случаях составляла незначительную долю всей растворимой P_2O_5 , что и понятно, если принять во внимание наличие в компосте заметных количеств мелового фосфорита¹. При этом характерно, что максимум этой формы фосфорной кислоты был при $(NH_4)_2SO_4$ и минимум при $NaNO_3$. $(NH_4)_2CO_3$ близок к $(NH_4)_2SO_4$.

Сильным было в отношении форм фосфорной кислоты влияние температуры компостирования. В общем получилось, что количество легко растворимой фосфорной кислоты тем относительно больше, чем ниже была температура компостирования. Обратное в отношении труднорастворимой фосфорной кислоты: минимум ее количества при низкой температуре компостирования (погреб) и максимум при высокой температуре (чердак и вегетационный домик). Количество легко растворимой органической фосфорной кислоты относительно невелико и оно выше при низкой температуре. Период компостирования особенно сильно проявился при переходе от 1/2 мес. к 1 месяцу,

¹ См. работу автора. "CaCO₃ и фосфорная кислота навоза", в журн. "Сельхоз. Оп. Дело", № 3 (1923).

Таблица 15

времени		Роль источника N			Солома без воды				
1 1/2 месяца	2 месяца	NaNO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ SO ₄	O	Фосфорит	(NH ₄) ₂ SO ₄	Фосфорит + (NH ₄) ₂ SO ₄	Фосфорит + (NH ₄) ₂ SO ₄
2,36	2,44	1,70	1,25	2,30	0,732	0,624	2,43	1,05	11,16
1,22	1,23	0,97	1,11	1,17	0,38	0,620	1,19	0,46	—
51,69	50,61	57,06	88,80	46,47	54,16	100,00	48,97	43,81	—
1,15	1,11	1,19	1,38	1,40	0,21	1,07	0,205	0,645	5,25
0,777	0,807	0,390	0,554	0,865	0,127	0,545	0,172	0,388	2,73
0,711	0,785	0,387	0,514	0,812	0,081	0,538	0,113	—	—
0,066	0,022	0,003	0,040	0,053	0,046	0,007	0,059	—	—
0,37	0,30	0,80	0,83	0,535	0,083	0,52	0,033	0,257	2,52
100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
67,56	72,71	32,78	40,15	61,79	60,47	50,93	83,89	60,15	52,0
61,83	70,73	32,53	37,25	58,01	38,58	50,28	55,12	—	—
5,73	1,98	0,25	2,90	3,78	21,89	0,65	28,77	—	—
32,44	27,29	67,22	59,85	38,21	39,53	49,07	16,11	39,85	48,0

дальнейшее же удлинение срока компостирования сказалось в отношении форм фосфорной кислоты оч. слабо, тем самым указывая, что наиболее интенсивно процессы превращения протекают в первые моменты компостирования, а затем стихают.

Интересно также поведение легко растворимой органической фосфорной кислоты. Во-первых оказалось, что в этой части опыта ее количество сравнительно высоко (максимум 7,63% от всей фосфорной кислоты) и во-вторых с удлинением срока компостирования относительная доля этой формы фосфорной кислоты постепенно падает, достигнув 1,98% от всей P₂O₅ за 2 месяца разложения.

Таким образом и этот опыт свидетельствует, что при компостировании происходят значительные сдвиги в составе смеси, особенно в отношении фосфорной кислоты, что в этом отношении особенно значительна роль источника азота и отчасти температуры компостирования. Фактор времени заметно сказался лишь на первом интервале, начиная же с 1 мес. до 2 мес. разница незначительная.

Сводя вместе результаты обоих наших опытов, мы можем сказать, что в них не наметилось ни одного условия хранения,

при котором не было бы потерь сухого вещества смеси. В пределе они за 2 месяца компостирования были такими:

	Минимум	Максимум
Опыт 1	14,0 %	30,8 %
.. 2	15,6 "	36,0 "

т. е. от $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{3}$. Нельзя не признать эти потери огромными и, как в свое время это было в отношении естественного навоза, невольно напрашиваются мысли о целесообразности этого процесса.

В своих теоретических основах вопрос тесно увязывается в последнее время (по инициативе О. Lemmermann) с широтой соотношения C:N, как об этом говорилось выше. Есть основания полагать, что решающим здесь является не соотношение общих количеств C и N в смеси, как это обычно указывается, а их соотношение в наиболее подвижной части навоза. Об этом подробнее будет сказано в другой работе.

Кроме этого должно быть также отмечено и следующее обстоятельство. В отношении азота в наших опытах наблюдается очень большая амплитуда потерь. В пределе мы имеем такие потери:

	Минимум	Максимум
Опыт 1	6,85 %	34,14 %
.. 2	12,47 "	61,37 "

При этом опыты дают возможность установить, что наибольшим потерям азота способствовали: а) максимум влажности навоза, б) минимум азота в смеси (в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), в) максимум фосфорита в смеси и г) наличие в смеси такого источника азота, как $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Напротив, сбережению N в навозе (наименьшим потерям его) отвечают: а) средняя температура компостирования (в наших опытах сарай), б) такой источник азота, как $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в) минимум количества фосфорита в смеси и г) среднее количество азота.

Потери фосфорной кислоты в наших опытах были весьма значительны и в пределе определились такими величинами:

	Минимум	Максимум
Оп. 1	18,26%	69,98 %
.. 2	0,00 "	44,96 "

При изучении результатов опытов оказалось, что наибольшим потерям фосфорной кислоты при компостировании способствовали следующие обстоятельства:

а) наименьшее количество $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси, б) наибольшие количества фосфорита в смеси, в) максимум влажности навоза, г) удлинение срока компостирования и д) наличие в смеси NaNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ по сравнению с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Обратно наименьшим потерям фосфорной кислоты отвечали: а) наибольшие дозы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в смеси, б) минимум фосфорита в ней, в) оптимум влажности (в данном случае 75⁰/₀), г) более высокая температура, д) сокращенный период компостирования и е) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, как источник азота.

Вместе с тем есть еще одно обстоятельство, вытекающее из наших опытов, которое представляется особенно важным и интересным. Это — установление общего факта органического взаимодействия компонентов смеси, в результате которого такой трудно-доступный растению источник фосфорной кислоты, как изюмский фосфорит, в весьма значительной степени перерабатывается в сторону повышения легко подвижной фосфорной кислоты. Если в исходном продукте примерно $\frac{1}{2}$ его фосфорной кислоты растворимо в 0,2⁰/₀ HCl, то после компостирования в пределе эта форма фосфорной кислоты составила уже 85⁰/₀, т. е. ее количество в относительной величине, принимая в исходном равным 100, будет 168. С моей точки зрения это представляется перспективным во многих отношениях, что и прорабатывается мною дальше.

В заключение приведем результаты полевого опыта с приготовленным нами искусственным навозом, проведенного на опытном поле б. ХОС-ХОС, при любезном содействии отдела полеводства, с сахарной свеклой. Опыт был проведен при содействии И. С. Кислого.

Полевой опыт с действием искусственного навоза. К сожалению описание опыта приходится начинать с оговорок. Во-первых участок, отведенный под опыт, был не совсем однороден, но это было компенсировано большим числом (6) повторений. Во-вторых, несколько запоздали с работами на участке. И в третьих часть делянок еще до всходов по ошибке была вторично засеяна ячменем. Эти делянки понятно выпали из учета.

Для приготовления искусственного навоза был взят изюмский фосфорит с 17,77⁰/₀ P_2O_5 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с 19,61⁰/₀ N и ржаная солома с 0,72⁰/₀ N и 0,142⁰/₀ P_2O_5 . На 160 кг сечки ржаной соломы было взято 9,44 кг фосфорита и 11,44 кг $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Компоненты смеси были тщательно перемешаны и политы таким же, по весу, количеством воды. Вся масса была 23 июля 1929 г. сложена в штабель, а 12 октября того же года, после взвешивания и анализа, запахана при вспашке на зябь. Потеря сухого вещества оказалась равной 20,2⁰/₀. В полученном навозе содержалось $\text{P}_2\text{O}_5 = 0,85\%$ и N = 1,14⁰/₀.

Параллельно с искусственным навозом были внесены и все другие удобрения, служившие расчленению масштабом для оценки действия искусственного навоза. Количество внесенных удобрений, рассчитывалось по количеству их главных составных частей, взятых для компостирования при приготовлении искусственного навоза.

Общая площадь каждой делянки была равна $6 \times 7 = 42 \text{ м}^2$, а учетная = 20 м^2 .

Опыт был проведен в 1930 г. в обычных условиях во всех прочих отношениях, кроме упомянутых выше. Схема опыта и результаты его приведены в таблице 16.

Таблица 16.

№ п/п	Схема опыта	Вес корней в кг на дел.						Среднее кг	%/о/о	Средний % сахара
		1	2	3	4	5	6			
1	Без удобрения	7,5	15,0	14,0	12,5	10,5	17,5	12,83	100,0	16,7
2	Изюмский фосфорит (0,45 ц. P_2O_5 на га) .	30,0	16,5	20,5	20,0	40,0	12,5	23,26	230,8	16,2
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ по N в искусственном навозе .	6,0	13,5	11,5	11,5	13,5	10,5	11,08	88,2	15,2
4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + изюмский фосфорит	27,0	21,5	—	29,0	4,5	21,5	20,70	164,1	15,9
5	Солома в количестве по искусственному навозу	15,0	5,0	—	15,5	5,0	8,0	9,70	77,0	15,9
6	Солома + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. .	8,0	—	11,5	17,0	14,0	8,0	11,70	92,8	16,2
7	„ + фосфорит . .	18,5	—	30,5	21,0	13,5	14,0	19,50	154,0	17,1
8	„ + „ + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	20,5	26,0	23,0	22,0	26,0	23,5	186,5	17,3
9	Суперфосфат (0,45 цнт. P_2O_5 на га)	—	34,5	21,0	17,0	23,0	17,0	29,5	178,5	17,2
10	Навоз обычный	28,0	29,5	25,0	22,0	8,0	26,0	23,1	186,5	18,5
11	„ искусственный .	35,0	22,5	24,5	—	21,0	18,0	24,2	192,0	18,6

В условиях опыта, таким образом, мы наблюдаем много любопытных деталей. В первую очередь необходимо отметить необычно сильный эффект от изюмского мелового необработанного фосфорита одного и в смеси с другими компонентами смеси для искусственного навоза, а в то же время другие два компонента—солома и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, как в отдельности, так и в комбинации друг с другом, не дали положительных результатов, скорее даже слабо отрицательные. Во-вторых, в условиях опыта изюмский фосфорит, при равном количестве внесенной с ним P_2O_5 , не только не уступил суперфосфату, а даже заметно превосходил его. В-третьих, искусственный навоз по своему действию на урожай свеклы несколько не уступил естественному. В-четвертых чрезвычайно интересно, что комбинация компонентов смеси искусственного навоза, без предварительного компостирования их, оказала точно такое же влияние на урожай свеклы, как и те же компоненты после компостирования, т. е. в искусственном навозе.

Другими словами, в результате опыта мы имеем благоприятные показания для искусственного навоза и если они в даль

нейшем подтверждаются, то практически это может оказаться весьма перспективно.

Столь же благоприятны для искусственного навоза показания сахаристости свеклы. Наивысший процент сахара в данных условиях был получен по искусственному навозу и навозу естественному.

Повышенный процент сахаристости наш опыт отмечает также для суперфосфата и комбинаций, включающих изюмский фосфорит, сам же по себе изюмский фосфорит дал небольшое снижение сахаристости свеклы.

Важным считаем также показания нашего опыта о равнозначущем физиологическом эффекте компостируемого искусственного навоза и свежих составных частей его. Если это в дальнейшем подтвердится, то тем самым будет решена проблема огромной важности. Ведь если подтвердится даже не совсем полная равноценность их, то и то значительные преимущества могут оказаться на стороне некомпостируемых компонентов искусственного навоза, которые в сложном взаимодействии с почвой дали, в наших условиях, такой высокий физиологический эффект.

В заключение необходимо отметить следующие положения, вытекающие из исследования и нуждающиеся, до практического применения, в широкой проверке их:

1) непременно ли нужно компостировать смесь компонентов искусственного навоза или же можно ограничиться применением сухой смеси их;

2) обязательно ли в наших условиях общее включение в смесь азотистых удобрений, или же можно ограничиться азотом соломы, быть может с добавкой некоторого количества жижи;

3) в условиях нашего опыта не было ни одного, при котором бы не было потерь сухого вещества, N и P_2O_5 . Отсюда собственно, в связи с данными полевого опыта, и вытекло наше первое положение. Но в то-же время опыты отметили, что при обязательности, по некоторым соображениям, компостирования при некоторых условиях наблюдаются наименьшие потери ценных составных частей навоза, а именно:

наименьшим потерям N при компостировании способствовали:

- 1) средняя температура процесса,
- 2) минимум количества фосфорита,
- 3) среднее количество азота,
- 4) из отдельных источников N— $(NH_4)_2SO_4$;

наименьшим потерям фосфорной кислоты способствовали:

- 1) наибольшие количества $(NH_4)_2SO_4$ в смеси,
- 2) минимум количества фосфорита,
- 3) 75% влажности компоста,
- 4) повышенная температура компостирования,
- 5) минимальный срок компостирования,
- 6) из источников N— $(NH_4)_2SO_4$.

Как видим, в отношении двух важнейших составных частей компоста, — N и P_2O_5 , некоторые показатели наименьших потерь совпали (применение $(NH_4)_2SO_4$, минимум количества фосфорита), другие же не совпали (1° компостирования).

В получении экспериментального материала, здесь приводимого, как уже указывалось, приняли участие агрономы-химики С. К. Куницын, Н. Г. Дробовольский и В. М. Каменская.

Работа выполнена на средства, отпущенные Комитетом по Химизации Народного Хозяйства СССР.

Надійшло до редакції
20/VIII 1952 р.

INHALTSVERZEICHNIS

Band VIII, zweites Buch

Wissenschaftlicher Teil

	Seit
M. Kuhlberg — Die Kobalt-Tropreaktion	133
I. Tschalenko — Die Röntgenographie der Flüssigkeiten. II. Die Diffraktion der Röntgenstrahlen in Gemischen von Allylsenöl und Methyläthyläther	140
S. Komarowski, A. F. Tulpin und G. B. Fischer — Die Bestimmung des Jodgehaltes in den Algen des Schwarzen Meeres	151
S. Urasovski und M. M. Schtscherbak — Die Beziehungen zwischen der Einsaugfähigkeit der Tonarten und ihrer Struktur	155
M. Kuhlberg und J. A. Semenzov — Ein neues Verfahren zur Identifizierung des Silberzyanids und Silberthiozyanates	168
Dibrova — Der molekulare Bau sowie die Eigenschaften der homöopolaren Verbindungen	171
P. Babkin — Die Anwendung der Krum-Vollhardt-Reaktion bei den Mangantonen	179
I. Jefremenko — Die Umwandlung der chemischen Elemente	182
M. Kuhlberg — Ein neues Verfahren zur Feststellung von Zink durch Zerkleinerung	190
Semenzov — Ein neuer Fall von molekularer Asymmetrie	193
S. Chotinski, B. S. Amitin und I. S. Chaskes — Ueber die Dauer und die Grenzwerte der Reaktion bei der Herstellung von Benzanilid durch Einwirkung von Benzoesäure und Anilin	196

Wissenschaftlich-Technischer Teil

G. Gulinov und A. F. Pohrt — Ueber die Herstellung von Metanitroanilin	203
F. Opotzki und G. B. Fischer — Die Gewinnung von Jod aus der Schwarzmeerphyllophore	212
M. Nosalewicz — Über die Verseifung der wässrigen Zyanidlaugenlösungen beim Verdampfen	226
F. Opotzki, G. B. Fischer und A. F. Tulpina — Die trockene Destillation der Schwarzmeerphyllophore	237
V. Bezugly und F. A. Ignátenko — Die Oxydation des Ammoniaksalpeters und deren Bekämpfung	242
P. Budnikow — Säurebeständige keramische Erzeugnisse und hochwertige feuerfeste Produkte aus Tonerde von Druzhkovka	260
F. Bessonov — Vereinfachte Formeln bei Brennstoffuntersuchungen	267
L. A. Jegorov — Versuche zur Herstellung künstlichen Düngers	270

Редактор сектору Б. Каган
 Техредактор В. Ганопольський
 Видання Державного В-ва „Господарство України“ № 7,
 Передано до виробництва 16/IX 1933 р. підписано друкувати 26/XII 1933 р., папір ст. А¹ 62x88 см. 36 кгр., папер. аркуш. 5/8. В одному паперовому аркуші 104448 знаків.

Ціна 2 карб.



Склад видань Державного Планово-Економічного Видавництва
„ГОСПОДАРСТВО УКРАЇНИ“
Харків, Держпром, 6-й під'їзд

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ:

П. П. Будніков, Н. А. Валяшко,
О. І. Гундер, К. А. Красуський,
Є. І. Орлов, П. І. Петренко-Кригаченко,
Л. В. Писаршовський, В. А. Плот-
ницькі, І. І. Стрелков, А. Н. Щукарів.
Відповід. редактор Н. А. Валяшко

Том VIII — Книга 3-4

ВИДАННЯ КОМІТЕТУ
ХЕМІЗАЦІЇ НАРОДНОГО
ГОСПОДАРСТВА ПРИ
ДЕРЖПЛАНИ УСРСР

ХАРКІВ

1933

ЗМІСТ

Том VIII, книга 3—4.

Наукова частина

	Стор.
Є. С. Хотинський, Б. З. Амітін і Д. А. Корнієнко. Утворення піролу і карбопіроламіду з солей амонію слизової й мукамінової кислот	297
Є. С. Хотинський і В. Я. Богомолов. Перегін слизовоамонійної солі	304
Ф. Я. Беренштейн і Л. Н. Айзенберг. До питання про вплив цукрів на дисоціацію боратової кислоти	307
В. М. Родионов і Т. А. Абляцова. К характеристике опьяновой и гемипиновой кислот	316
В. М. Родионов і Т. А. Абляцова. Меркурирование гемипиновой кислоты	322
В. Н. Хаджинов. Изомеризация декалина	333
Шипов. Получение анилина и ароматических аминов контактным путем	347

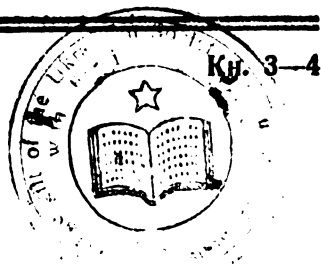
Науково-технічна частина.

А. С. Фокін і М. А. Рабинович. Каталітичний розклад амальгами натрію. I	355
П. Б. Животинський і А. П. Машовець. Каталітичний розклад амальгами натрію. II	366
А. П. Машовець і П. Б. Животинський. Каталітичний розклад амальгами натрію. III	372
О. Ф. Левицкая і М. Г. Попова. Меднение и никелирование алюминия	381
Є. С. Хотинський і В. Я. Богомолов. Одновременное определение золы и серы в угле	386
Є. С. Хотинський і В. Я. Богомолов. Определение железа в техническом нитроглицерине	393
Э. К. Лопатто і А. М. Савинаев. Окисление сернистого-газа нитрозой в жидкой фазе	398
М. О. Хармадарьян і К. И. Бродович. Действие ядов на контактную ванадиевую массу и борьба с ними	413
П. П. Будников і Л. Г. Гулинова. Разбавленный меловой портландцемент	422
Г. М. Гаялькевич. Визначення сульфит-ангідриду в продуктах плодоовочевого виробництва	430

УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НАУКОВА ЧАСТИНА

Том VIII

1933 рік



УТВОРЕННЯ ПІРОЛУ І КАРБОПІРОЛАМІДУ З СОЛЕЙ
АМОНІЮ СЛИЗОВОЇ Й МУКАМІНОВОЇ КИСЛОТ

Є. С. Хотинський Б. З. Амтін і Д. А. Корнієнко

(Науково-дослідний інститут хемії, лабораторія органічної хемії Харківського
Державного університету).

При сухім перегоні амонійної солі слизової кислоти дістають пірол і карбопіроламід, а при перегоні солей первинних амінів слизової кислоти утворюються гомологи піролу й карбопіроламиду. Проте, перегін амонійної солі слизової кислоти відбувається дуже складно, і пірол і карбопіроламід не є єдині продукти перетворення цієї солі.

При перетворенні слизовоамонійної солі у пірол, мають відщеплюватись вода, вуглекислий газ і амоніак. Проте, крім цих продуктів, Шванерт виявив вуглеводні і пірослизову кислоту¹. Це можна пояснити тим, що слизовоамонійна сіль легко дисоціює, втрачаючи амоніак. Навіть під час випарювання при високих температурах розчинів слизовоамонійної солі виходить амоніак і розчин набуває кислій реакції². Отже поряд з перегонем слизовоамонійної солі, відбувається перегін самої слизової кислоти, що частково утворюється із слизовоамонійної солі. Цим пояснюється порівняно низькі добутки піролу й карбопіроламиду.

Смолистих продуктів при цьому не утворюється, якщо не вважати на дуже малу кількість рідких продуктів перегону, що його забруднюють; у реторті лишається дуже небагато чорного пористого залишку. Ма лагуті вважав цей залишок за суміш вугілля і парашану³, але ніхто цього залишку докладно не дослідив.

¹ А. СХІV, 63.

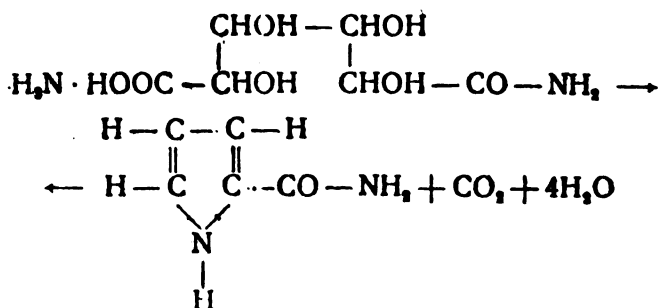
² S. W. Johnson, Am. Ch. v. Pharm., ХСІІІ, 226 (1855)

³ С. R., 22, I, 851 (1846)

Ціль цієї роботи була не всебічно дослідити перегін слизовоамонійної солі, а лише з'ясувати деякі питання, зв'язані з утворенням пірольного кільця.

На думку Пікте і Штеймана¹, передостанньою ланкою довгого ланцюга перетворень слизовоамонійних солей є амонійна сіль пірол- α -карбонової кислоти (карбопіролової), що потім реагує в двох напрямках: дисоціюючи і втрачаючи карбоксил, вона перетворюється в пірол, а втрачаючи молекулу води, утворює карбопіроламід.

Один із нас висловив твердження, що амонійна сіль карбопіролової кислоти не може бути проміжним продуктом між слизовоамонійною сіллю і карбопіроламідом, бо амідування амонійних солей органічних кислот з третинним карбоксиллом (а карбопіролова кислота належить до таких) відбувається дуже повільно. Перегін же слизовокислих солей триває недовгий час, а при додержанні певних умов карбопіроламід може бути головним продуктом перегону.² Звідси випливає, що амідування однієї з карбоксильних груп має відбуватися не після, а до замикання пірольного кільця, себто карбопіроламід є продуктом перегону не слизовоамонійної солі, а амонійної солі першого аміду слизової кислоти, себто солі мукамінової кислоти (повний амід-мукамін):



З цього погляду і пірол, і карбопіроламід є кінцеві продукти двох самостійних реакцій. Щодо умов утворення амонійної солі мукамінової кислоти, вихідного пункту для добування карбопіроламіду, то вона може утворитись двоюким способом; у першій стадії нагрівання слизовоамонійної солі може відбуватись часткове її амідування.

Це міркування стверджується також спостереженням (1867 р.) Гольдшмідта, що при нагріванні слизовоамонійної солі під шаром гліцерину до 180—200° утворюється пірол із значно кращими добутками і без утворення карбопіроламіду³. Згодом

¹ Arch. Sc. phys. et natur., Genève, (4), 13, 342.

² Хотинський, Тр. о-ва фіз. хим. наук при Харьк. университеті, т. 4 (1914).

³ Z. f. chem., Neue Folge, III Band, 280 (1867).

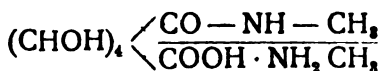
цей спосіб готування піролу докладніше вивчив один із нас і виявив що утворення піролу в цих умовах починається уже при 170°, себто при температурі значно нижчій, ніж при сухім перегоні слизовоамонійної солі, себто в умовах, несприятливих попередньому її амідуюванню¹. Нарешті, безпосередньою спробою виявлено, що при нагріванні слизовоамонійної солі до 194° (у парі кип'ячого диметиланіліну) піролу не утворюється, але виділюється вода², себто при цій температурі може відбуватись часткове амідуювання слизовоамонійної солі.

Кілька років тому метод добування піролу нагріванням слизовоамонійної солі під шаром гліцерину ще раз дослідили Блайк і Поуер³; цей метод готування великих кількостей піролу за способом, докладно розробленим у лабораторіях американських університетів, опубліковано у збірнику *Organic Synthesis*⁴

Автори внесли в цей метод таке вдосконалення: вони нагрівають колбу, в якій робиться перегін, бічним полум'ям так, щоб нагрівався тільки верхній шар, а в міру відгону піролу пересувають полум'я до нижніх шарів. Звідси видно, що, коли ліквідувати причини, які сприяють частковому амідуюванню слизовоамонійної солі в першій стадії перегону, збільшується добуток піролу.

Але і в процесі готування слизовоамонійної солі також може утворитись деяка кількість солі мукамінової кислоти: при кип'ятінні слизової кислоти з водою, як показав Е. Фішер⁵, утворюється лактонокислота, а за дослідженнями Х'ельта⁶ лактонізація слизової кислоти у водному розчині відбувається з помітною швидкістю вже при 52°. Природно, що при впливі амоніаку або амінів на монолактон слизової кислоти, має утворитись амонійна сіль мукамінової кислоти.

Це відзначив один із нас ще 1914 року і тоді ж добуто сіль метиламіну метилмукамінової кислоти:



кальційну сіль цієї ж кислоти⁷.

1921 року М. Бергман аналогічним способом добув мукамінову кислоту, яку він назвав Halbamid'ом слизової кислоти, амонійну сіль цієї кислоти⁸.

¹ В. XXXII, 2506 (1909)

² Дослід поставив В. Я. Богомолов.

³ С. I, 921 (1928)

⁴ „Синтезы органических препаратов“, Рос. переклад, т. II, стор. 112, Гос-техиздат (1932).

⁵ В. 24, 2141 (1891).

⁶ В. 29, (1896)

⁷ I. c. I. Bul (4), 37, 519 (1927)

⁸ В., 54, 1.68 (1922)

Через те, що в більшості випадків амонійні солі слизової кислоти утворюються при нагріванні, часто тривалому, слизової кислоти з водою при поступовому додаванні амоніаку або аміну, у цих умовах повинна утворитись слизовоамонійна сіль з домішкою солі мукамінової кислоти. Таким способом з самого початку перегону є дві речовини, одна з яких — сіль слизової кислоти, повинна дати пірол, а друга, — сіль мукамінової кислоти, — карбопіроламід.

Щоб переконатися в цьому, один з нас перегнав чистий слизовокислий метиламін і чистий метил-мукаміновокислий метиламін. При чому, як цього і слід було сподіватись, у першому випадку переважним продуктом був метилпірол, у другому — диметилкарбопіроламід.¹

Стійкість солей, утворюваних слизовою кислотою з амоніаком, жирними амінами і ароматичними амінами, різна, різні також і умови перегону цих солей, а також добутки утворюваних продуктів; отже цікаво було простежити ті самі взаємовідношення на інших солях слизової й мукамінової кислот і, насамперед, на найпростіших представниках цієї групи — слизовоамонійній і мукаміновоамонійній солі. Для цього приготовано чисті солі першої й другої кислот і перегнано в однакових умовах.

Як і слід було сподіватись, при перегоні амонійної солі слизової кислоти переважним продуктом став пірол, а при перегоні амонійної солі мукамінової кислоти — карбопіроламід.

Частина експериментальна.

Слизову кислоту довелось готувати самим, оксидуючи нітратовою кислотою молочний цукор за вказівками Кента і Толленса.² Щоб добути амонійну сіль, 20—30 г слизової кислоти змулювали в 60—80 см³ води, і до нагрітої до 60° рідини додали невеличкий надвишок амоніаку; з цього розчину слизовоамонійної солі її осаджували спиртом: білий кристалічний осадок становив безводну слизовоамонійну сіль.

Для визначення кількості амоніаку в цій солі, наважку нагрівали з розчином їдкого натру, і виділений амоніак уловлювали сульфатовою кислотою (титр = 0,00692), а незв'язану сульфатову кислоту відтитровували розчином їдкого натру (титр = 0,0018317):

1.	Наважка 0,3074 г;	25 см ³ H ₂ SO ₄ ,	21,8 см ³ NaOH
2.	" 0,1180 "	15 "	24,8 "
		C ₆ H ₁₆ O ₈ N ₂ обчислено %	NH ₃ 13,95
		1. Знайдено	14,00
		2. "	14,10

¹ І. с.

² А., 227, 224 (1885)

Амонійну сіль мукамінової кислоти готували за Бергманом¹: монолактон слизової кислоти, випарений під зменшеним тиском, до густоти сиропу, змішувано з невеличким надвишком амоніаку, а утворену амонійну сіль мукамінової кислоти осаджували спиртом. Властивості цієї речовини відповідають описаним Бергманом: сіль не має різкої точки топлення, при 175° темнішає, а при 192° розкладається з виділенням газів; сіль мало розчинна в холодній воді, краще в гарячій.

Аналізи дали такі результати:

1. Наважка 0,1542 г; 17,35 см ³ N (24° і 737,3 мм)	
2. " 0,1541 г; 17,3 " (24° і 751 ")	
$C_8H_{14}O_6N$ обчислено % N 12,39	
1. Знайдено	12,32
2. "	12,43

(Азот зібрано над 30% розчином ідкого калію).

Поставити сухий перегін амонійних солей в точно визначені температурні умови неможливо, бо перегін починається при стінках реторти, маса рівномірно не нагрівається і ні термометр, вміщений зовні, приміром, в олійнім ogrivniku, ні термометр, введений в середину реторти, не можуть дати точних вказівок температури, при якій відбуваються головні реакції. Тому наше завдання було поставити перегін у порівняльні умови.

Для цього насамперед переганяли невеликі кількості, щоб нагрівання по змозі скоро передавалось і внутрішнім шарам; термометр вставляли в середину переганяної маси; нагрівали спочатку в олійнім ogrivniku і в електричній печі, але при цьому не було однакової картини: різна швидкість нагрівання давала не цілком порівняльні окремі перегони.

Нарешті, перегін однакових кількостей амонійних солей слизової й мукамінової кислот роблено одночасно в однім спільнім повітрянім ogrivniku (Siedebloch), куди вмішувано обидві реторти. Через те, що в цім випадку повної тотожності температур досягти не можна було, і між показами термометрів, занурених в обидві реторти, були невеличкі відміни в межах кількох градусів, поставлено контрольну спробу, щоб переконатися, оскільки порівняні результати таких перегонів: в обидві реторти вміщувано однакові порції слизовоамонійної солі і результати перегону були тотожні.

При перегоні спочатку виділяється вода, термометр, занурений у середину маси, показує трохи більше 100° (маса ще нерівномірно прогрілася) і температура повільно підвищується; близько 140° переганяється темна рідина, а коли температура досягає 20°, реторта наповнюється густим білим димом і на стінках олодника, і в приймачі з'являються кристали. Перегін триває 5—2 години, при чому останні півгодини температура підвищується до 340°—350°.

Через те, що при нагріванні слизовоамонійної солі може статись часткове амідкування, крім піролу, як це і спостерігаємо, паралельно повинні утворитися невеличкі кількості карбопіроламіду. Тому, що при перегоні амонійної солі мукамінової кислоти утворюється багато води, неминуче часткове обмилення амідної функції, і з утвореної при цьому слизовоамонійної солі неминуче утвориться деяка кількість піролу.

Через це при перегоні обох солей утворювався як пірол, так і карбопіроламід, але в таких різних кількостях, що ясно, яка з двох реакцій утворення піролу або карбопіроламіду, є головна і яка побічна.

Результати кількох перегонів подано в таблиці:

№ спроби	Кількість солі в г	Слизовоамонійна сіль		Мукаміновоамонійна сіль	
		Пірол	Карбопіроламід	Пірол	Карбопіроламід
1	8	0,8372	Слiди	краплина	0,8986
2	10	0,9571	"	"	1,0098
3	19	1,5264	0,85 ⁴	0,4136	2,2842
4	22	1,6286	0,8600	0,5386	2,1350
5	24	1,8200	0,9720	0,5325	2,5740

Щоб мати більш наочну картину кількісних співвідношень обох продуктів перегону як у випадку перегону слизовоамонійної солі, так і в випадку перегону муцинаміноамонійної солі ми зробили таке перечислення: беручи на увагу, що одній молекулі слизової кислоти відповідає одна молекула піролу або одна молекула карбопіроламіду і виходячи з даних поданої в ще таблиці ми розраховували, яке буде співвідношення між кількостями слизової кислоти, що пішла на утворення карбопіроламіду при перегоні однієї і другої солі. Результати цього розрахунку такі: ліва колона стосується до перегону слизовоамонійної солей, права — до перегону мукаміновоамонійної солей; перше число показує кількість слизової кислоти, що пішла на утворення піролу, друге — кількість слизової кислоти, що пішла на утворення карбопіроламіду.

1	8,049	?	?	1,847
2	3,485	?	?	2,075
3	5,559	1,904	1,395	4,693
4	5,931	1,918	1,817	4,386
5	6,628	2,156	1,796	5,288

Якщо з даних поадної вище таблиці обчислити середній добуток піролу і карбопіроламіду, дістанемо такі числа:

При перегоні слизовоамонійної солі утворюються в середньому 30,95% піролу і всього 9,22% карбопіроламіду (від теоретичного добутку), а при перегоні амонійної солі мукамінової кислоти середньому утворюється 22,10% карбопіроламіду і всього 76% піролу.

З цих даних ясно, що при перегоні амонійної солі слизової кислоти головний напрям реакції в бік утворення піролу, а при перегоні амонійної солі мукамінової кислоти — головний напрям реакції в бік утворення карбопіроламіду.

Надійшло до редакції
5/IV 1933 р.

ПЕРЕГІН СЛИЗОВОАМОНІЙНОЇ СОЛІ

Є. С. Хотинський і В. Я. Богомолів

(Науково-дослідний інститут хемії, лабораторія органічної хемії Харківського державного університету)

При перегоні нормальної амонійної солі слизової кислоти, як відомо, утворюється пірол і карбопіроламід; добутки того й того продукту невеликі, бо поряд з ними утворюються й інші продукти, приміром, вуглеводні і пірослизова кислота¹. У реторті залишається небагато сухого чорного залишку, недослідженого складу.

Відносні кількості утворених піролу і карбопіроламіду залежать від умов перегону, що сприяють утворенню, як проміжного продукту, амід у мукамінової кислоти². Одним із чинників, що впливають на утворення амід у, є, безперечно, тривалість нагріву й температура.

Звичайно слизовоамонійну сіль переганяється на олійній, на парафіновій або на пісковій ванні; в цих умовах, температури згадані авторами, не мають реального значення й не можуть вказувати на температуру, при якій відбувається утворення продуктів перегону, бо, з одного боку, термометри, занурені в ванну і в середину реторти, дають дуже відмінні покази, а з другого, термометр, занурений в середину реторти, показує температуру прилежного до нього шару, тим часом як розклад слизовоамонійної солі починається при стінках реторти, себто в найдужче нагрітій місці; через те, що процес супроводжується виділенням більшої кількості водяної пари й газуватих продуктів, температура внутрішніх шарів підноситься повільно і тому вправлений в середину реторти термометр не показує температури розкладу слизовоамонійної солі. Тому повторити кілька разів спробу в цілком однакових умовах майже неможливо.

З'ясувати умови, найсприятливіші для утворення того чи іншого продукту в такім складнім процесі, до того ж до кінця не вивченим, дуже важко. Однак, ми зробили спробу поставити перегін слизовоамонійної солі в різних умовах, щоб хоч дещо зорієнтуватися в цьому питанні.

¹ Schwannert. A., CXIV, 63.

² Хотинський, Тр. о-ва физ.-хим. наук. при Харьковском университете, т. 42 (1914) Khotinsky et Epifanowa, Bul., (4), 37, 549, 1925; Хотинський, Амідін і Корнієнко, „Утворення піролу і карбопіроламіду з солей амонію слизової і мукамінової кислот“.

Частина експериментальна

Нормальну слизовоамонійну сіль готували нейтралізацією амоніаком слизової кислоти, збовтаної з водою, при дуже малому нагріванні й осаджували спиртом; утворену сіль аналізували: визначали кількість амоніаку; наважку солі кип'ятили з надвишком ідкого натру, витісняваний амоніак уловлювали титрованим розчином сульфатової кислоти ($T=0,003426$), надвишок якої відтитровували розчином ідкого натрію, (1 см^3 ідкого натрію дорівнює $1,235 \text{ см}^3$ сульфатової кислоти).

1. Наважка	0,1542 г;	51,5 см ³ H ₂ SO ₄ ,	27,0 см ³ NaOH
2. "	0,1194 г;	51,0 "	29,9 "
C ₈ H ₁₆ O ₆ N ₂ обчислено	% NH ₃		13,93
1. знайдено			14,01
2. "			14,0

Перші два перегони роблено в невеличких ретортах, заритих у пісок; через тубус реторти всередину маси вводили термометр, другим термометром виміряли температуру піску безпосередньо коло стінок реторти; щоразу переганяли 25 г слизовоамонійної солі. В обох випадках перегін тривав з годину і кількісні результати були приблизно однакові, хоч між показами зовнішнього й внутрішнього термометрів не помічалось ніякої закономірної різниці: різниця в цих показках була понад 100°.

Дальший перегін робили з циліндричної реторти невеликого діаметра і при постійній зовнішній температурі; цим можна було досягти рівномірнішого прогрівання маси, ніж у попереднім випадку.

У третій спробі реторту нагрівали паром кип'ячого бензойноамілового естеру (темп: кипіння 251°). При цій температурі перегін 25 г слизовоамонійної солі тривав 2 год. 15 хв., кількість піролу зменшувалася, кількість карбопіроламиду збільшувалася.

У четвертій спробі реторту з 25 г слизовоамонійної солі витримували поперед протягом 3¹/₂ годин у парі кип'ячого диметиланліну (темп. кипіння 194°): маса темнішає, виділюється водяна пара, і скіпка, змочена соляною кислотою, дає змогу виявити сліди піролу, але перегону не стається; підготовлену так масу переганяли при зовнішній температурі 251° (пара бензойноамілового естеру).

Перегін тривав 1 год. 40 хв., добуток піролу і карбопіроламиду збільшився, і цих продуктів утворилося приблизно однакові кількості.

Нарешті, у п'ятій спробі реторту з 23 г слизовоамонійної солі ставили в поперед нагріту до 300° електричну піч; у цьому випадку перегін закінчувався протягом півгодини і добуток карбопіроламиду помітно знижувався.

Добутки піролу і карбопіроламід у зіставлено в поданій таблиці:

№ спроби	Кільк. солі	Кільк. піролу	Кільк. карбопіроламід у
1	25 г	2 г	0,9 г
2	26 „	1,8 „	0,8 „
3	25 „	0,95 „	1,4 „
4	25 „	2,1 „	2,0 „
5	23 „	1,9 „	0,6 „

З цих даних можна зробити такий висновок, що швидше переганяна маса досягає температури, при якій стається перегін і що швидше він відбувається, то більше утворюється піролу і то менше карбопіроламід у; навпаки, якщо маса довгий час була під впливом високої температури, але недостатньої для перегону, а потім переганятиметься, то кількість утвореного карбопіроламід у помітно зростає. Це відповідає можливості попереднього утворення, як проміжного продукту, амід у мукамінової кислоти; про це свідчить також утворення в цій стадії процесу води. Цим пояснюється, що при перегонах у звичайних ретортах поступовим нагріванням їх у піскових ваннях, утворюється то більше карбопіроламід у, що повільніший перегін внутрішні шари протягом довшого часу бувають при температурі недостатній для перегону.

Щоб остаточно розв'язати це питання, треба було б з продукту, який поперед нагрівали, виділити утворений у ньому амід мукамінової кислоти; це й останить завдання дальшого дослідження.

Надійшло до редакції
5/IV 1938 року.

ДО ПИТАННЯ ПРО ВПЛИВ ЦУКРІВ НА ДИСОЦІАЦІЮ БОРАТОВОЇ КИСЛОТИ

Ф. Я. Беренштейн і Л. Н. Айзенберг

(З біохемічної лабораторії й кабінету органічної хемії Кам'янець-Подільського інституту птахівництва)

Серед відомих тепер кислот боратова кислота мірою своєї дисоціації займає одне з останніх місць. Приміром, Stieglitz відзначає, що константа дисоціації боратової кислоти дорівнює $7 \cdot 10^{-10}$.

За іншими авторами, константа дисоціації коливається від $5 \cdot 10^{-10}$ (Hamilton і Simpson) до $6,6 \cdot 10^{-10}$ (Шилов).

Через свою малу дисоціацію, що майже збігається з дисоціацією фенолфталеїну (константа дисоціації фенолфталеїну дорівнює $8 \cdot 10^{-10}$), боратову кислоту не можна відтитрувати лугом, коли є вищезазначений індикатор.

Проте, як показав уперше Томпсон, титрування боратової кислоти при наявності фенолфталеїну стає можливе, коли додати до середовища досить манніту або гліцерину. Дослідження одного з нас (Беренштейна) показали, що кількісне визначення боратової кислоти через титрування лугом можна зробити не тільки при наявності гліцерину або манніту, а також при наявності в середовищі достатньої кількості фруктози. Коли в розчині є інші моносахариди (глюкоза, галактоза) лужна реакція на фенолфталеїн настає навіть раніше нейтралізації ідким лугом 50% наявної боратової кислоти¹.

Щодо дисахаридів, то мальтоза і сахароза аж ніяк не впливають на наслідки титрування боратової кислоти лугом; лактоза ж незначно збільшує кількість лугу, який конче треба додати до боратової кислоти, щоб забарвити фенолфталеїн на рожевий колір.

Чим пояснити згадане явище? Очевидно, воно пояснюється посиленням дисоціації боратової кислоти при наявності манніту, гліцерину й деяких цукрів. І справді, безпосередні виміри (Rimbach і Ley, Treadwell і Weiss) показали, що в розчинах, де поряд з боратовою кислотою є манніт і гліцерин, концентрація водневих йонів значно зростає. За Treadwell'ом і Weiss'ом при змішуванні боратової кислоти з маннітом або гліцерином Н-йонів у рідині збільшується в 100 разів.

¹ Слід відзначити, що під час титрування боратової кислоти лугом, коли немає сторонніх речовин, рожеве забарвлення фенолфталеїном спостерігаємо уже при зв'язуванні 10% боратової кислоти, що є в розчині.

У питанні ж про вплив цукрів на концентрацію водневих йонів у розчині боратової кислоти ми в літературі ніяких вказівок не зустрічали і тому вирішили простежити, як кількісно змінюється реакція середовища під час взаємодії боратової кислоти з цукрами. Одночасно ми вивчали зміну РН середовища при наявності в рідині поряд з боратовою кислотою манніту та еритриту.

Ці два спирти ми взяли, щоб порівняти результати щодо посилення дисоціації боратової кислоти при наявності цукрів і згаданих спиртів.

З цукрів для спроби ми взяли глюкозу, галактозу, фруктозу, лактозу, сахарозу і мальтозу. Цукри й спирти додавали до боратової кислоти з розрахунку $1/4$, $1/2$, $3/4$, 1, $1 1/4$, $1 1/2$, і 2 моля на 1 моль боратової кислоти.

Боратову кислоту брали для дослідження в концентраціях $1/5$, $1/10$, $1/25$, $1/50$, і $1/100$ моля. РН визначали електрометрично за допомогою хінгідронного електрода протягом найближчих 15 хвилин після змішування досліджуваної речовини з розчином боратової кислоти.

Результати наших досліджень у визначенні РН як у розчині чистої боратової кислоти, так і в розчині боратової кислоти, змішаної з цукрами й спиртами, ми подаємо в таблицях 1, 2, 3.

Таблиця 1

Результати спроб визначення РН у розчинах боратової кислоти, змішаної з моносахаридами

Концентрація ¹ цукру	2	$1 1/2$	$1 1/4$	1	$3/4$	$1/2$	$1/4$	0	Назва цукру
Концентр. боратов. кисл.	молі	моля	моля	моль	моля	моля	моля		
$1/5$ моля	2,91	3,00	3,14	3,18	3,33	3,45	3,58	5,03	Фруктоза
$1/10$ "	3,04	3,27	3,36	3,50	3,69	3,85	4,12	5,11	
$1/25$ "	4,23	4,29	4,34	4,39	4,45	4,54	4,58	5,28	
$1/50$ "	4,39	4,44	4,54	4,61	4,72	4,89	5,06	5,49	
$1/100$ "	5,03	5,12	5,27	5,40	5,49	5,56	5,68	5,71	
$1/5$ моля	4,09	4,27	4,36	4,51	4,59	4,71	4,85	5,03	Галактоза
$1/10$ "	4,67	4,71	4,73	4,88	4,96	5,02	5,05	5,11	
$1/25$ "	4,91	4,99	5,07	5,10	5,11	5,12	5,18	5,28	
$1/50$ "	5,15	5,20	5,24	5,26	5,28	5,35	5,39	5,49	
$1/100$ "	5,34	5,41	5,45	5,50	5,51	5,58	5,63	5,71	

¹ Вказані в таблицях концентрації цукрів подано з розрахунку на 1 моль боратової кислоти; наприклад, коли в спробах вживається $1/100$ — молярну боратову кислоту, концентрація цукру в 2 молі відповідатиме $1/50$ молярному розчині цукру.

Концентрація цукру Концентр. боратов. кисл.	2 молі	1 1/2 моля	1 1/4 моля	1 моль	3/4 моля	1/2 моля	1/4 моля	0	Назва цукру
5 моля	4,12	4,35	4,39	4,54	4,67	4,89	4,98	5,03	Глюкоза
10 "	4,71	4,78	4,85	5,00	5,05	5,07	5,07	5,11	
25 "	5,17	5,19	5,20	5,22	5,24	5,25	5,26	5,28	
50 "	5,35	5,37	5,40	5,42	5,44	5,46	5,48	5,49	
100 "	5,51	5,53	5,56	5,58	5,65	5,68	5,69	5,71	

Таблиця 2

Результати спроб визначення РН у розчинах боратової кислоти, змішаної з дисахаридами

Концентрація цукру Концентр. боратов. кисл.	2 молі	1 1/2 моля	1 1/4 моля	1 моль	3/4 моля	1/2 моля	1/4 моля	0	Назва цукру
5 моля	4,75	4,90	4,96	4,99	5,07	5,07	5,06	5,03	Лактоза
10 "	4,89	4,95	5,02	5,08	5,11	5,07	5,10	5,11	
25 "	5,06	5,09	5,11	5,15	5,21	5,24	5,28	5,28	
50 "	5,31	5,35	5,40	5,46	5,49	5,49	5,49	5,49	
100 "	5,58	5,63	5,67	5,70	5,70	5,72	5,70	5,71	
5 моля	4,87	4,94	4,96	4,97	5,00	5,01	5,04	5,03	Мальтоза
10 "	4,95	5,01	5,06	5,01	5,11	5,11	5,11	5,11	
25 "	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	5,28	
50 "	5,47	5,47	5,49	5,47	5,46	5,50	5,49	5,49	
100 "	5,70	5,70	5,72	5,70	5,70	5,71	5,71	5,71	
5 моля	5,07	5,03	5,05	5,06	5,04	5,03	5,03	5,03	Сахароза
10 "	5,10	5,10	5,13	5,12	5,14	5,12	5,10	5,11	
25 "	5,27	5,27	5,28	5,30	5,28	5,27	5,27	5,28	
50 "	5,48	5,47	5,48	5,48	5,49	5,50	5,50	5,49	
100 "	5,69	5,68	5,69	5,72	5,70	5,69	5,69	5,71	

Таблиця 3

Результати спроб визначення pH у розчинах боратової кислоти, змішаної з спиртами

Концентрація спирту Концентр. боратов. кисл.	Концентрація спирту								Назва спирту
	2 моля	1 ¹ / ₂ моля	1 ¹ / ₄ моля	1 моль	3/4 моля	1/2 моля	1/4 моля	0	
1/5 моля	2,87	3,01	3,06	3,12	3,27	3,39	3,60	5,03	Манніт
1/10 "	3,02	3,21	3,28	3,37	3,57	3,71	4,05	5,11	
1/25 "	4,19	4,30	4,34	4,37	4,43	4,51	4,57	5,28	
1/50 "	4,35	4,44	4,51	4,58	4,76	4,85	5,03	5,49	
1/100 "	5,01	5,12	5,23	5,37	5,49	5,55	5,68	5,71	
1/5 моля	4,18	4,34	4,39	4,45	4,54	4,67	4,81	5,03	Еритрит
1/10 "	4,44	—	—	4,68	—	—	4,86	5,11	

Подані в таблицях 1—3 матеріали показують чималу зміну активної реакції середовища при змішуванні боратової кислоти з моносахаридами і багатотомними спиртами. При чому слід відзначити той факт, що реакція боратової кислоти стає найкисліша при її взаємодії з фруктозою або маннітом; значно менший ефект спостерігаємо, коли в рідині поряд з боратовою кислотою є галактоза, глюкоза або еритрит. Дисахариди майже не змінюють активної реакції боратової кислоти; при чому найактивніший щодо цього — молочний цукор.

Цікаво також відзначити те, що манніт і фруктоза майже однаково впливають на дисоціацію боратової кислоти. Щодо цього результати наших досліджень збігаються з даними, опублікованими Беренштейном, який на підставі якісних реакцій дійшов аналогічного наслідку.

Щождо посилення дисоціації боратової кислоти при наявності галактози, то своїм характером вона наближається до дисоціації боратової кислоти при наявності в рідині еритриту. Щоправда, в наших розпорядженні не було досить еритриту, тому ми не могли провести цілковито вказаної серії спроб, але вже той незначний матеріал, який ми зібрали, дає нам право висловити відповідне припущення.

Тепер ми вважаємо за найдоцільніше для більшої демонстративності подати константи дисоціації і для чистої боратової кислоти, і для розчинів боратової кислоти в суміші з цукрами. Обчислені на підставі наших експериментальних даних.

При розрахунках ми виходили з таких міркувань: відомо, що концентрація водневих йонів у розчині слабкої кислоти обчислюється за формулою $H = \sqrt{K \cdot C}$, де K означає константу дисоціації, а C — концентрацію кислоти. На підставі цієї формули $H^2 = K \cdot C$, звідки $K = \frac{H^2}{C}$.

Константи дисоціації, обчислені нами за вказаною формулою, ми подаємо в таблицях 4—6.

Константи дисоціації боратової кислоти при наявності цукру

Концентрація цукру		2 моля	1 1/2 м.	1 1/4 м.	1 моль	3/4 м.	1/2 м.	1/4 м.	0	Назва цукру
Концентр. боратов. кислоти										
1/5 моля		7,2 · 10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁶	2,7 · 10 ⁻⁶	2,2 · 10 ⁻⁶	1,1 · 10 ⁻⁶	6,3 · 10 ⁻⁶	3,4 · 10 ⁻⁷	4,3 · 10 ⁻¹⁰	Фруктоза
1/10 "		8,3 · 10 ⁻⁶	2,9 · 10 ⁻⁶	1,9 · 10 ⁻⁶	9,9 · 10 ⁻⁷	4,8 · 10 ⁻⁷	2 · 10 ⁻⁷	5,8 · 10 ⁻⁸	6,1 · 10 ⁻¹⁰	
1/25 "		8,7 · 10 ⁻⁸	6,5 · 10 ⁻⁸	5,1 · 10 ⁻⁸	4,2 · 10 ⁻⁸	3,1 · 10 ⁻⁸	3,1 · 10 ⁻⁸	1,7 · 10 ⁻⁸	6,6 · 10 ⁻¹⁰	
1/50 "		8,4 · 10 ⁻⁸	6,7 · 10 ⁻⁸	4,2 · 10 ⁻⁸	3,0 · 10 ⁻⁸	1,8 · 10 ⁻⁸	1,0 · 10 ⁻⁸	3,7 · 10 ⁻⁹	5,3 · 10 ⁻¹⁰	
1/100 "		8,7 · 10 ⁻⁹	5,8 · 10 ⁻⁹	2,9 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁹	1 · 10 ⁻⁹	7,6 · 10 ⁻¹⁰	4,4 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	
Середнє		3,1 · 10 ⁻⁶	1,6 · 10 ⁻⁹	9,4 · 10 ⁻⁷	6,5 · 10 ⁻⁷	3,1 · 10 ⁻⁷	1,7 · 10 ⁻⁷	8,4 · 10 ⁻⁸	5,2 · 10 ⁻¹⁰	
1/5 моля		3,3 · 10 ⁻⁸	1,5 · 10 ⁻⁸	9,7 · 10 ⁻⁹	4,8 · 10 ⁻⁹	3,4 · 10 ⁻⁹	1,9 · 10 ⁻⁹	9,8 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
1/10 "		4,6 · 10 ⁻⁹	3,8 · 10 ⁻⁹	3,5 · 10 ⁻⁹	1,3 · 10 ⁻⁹	1,1 · 10 ⁻⁹	9,2 · 10 ⁻¹⁰	7,9 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	
1/25 "		3,7 · 10 ⁻⁹	2,5 · 10 ⁻⁹	1,8 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁹	1,5 · 10 ⁻⁹	1,4 · 10 ⁻⁹	1,1 · 10 ⁻⁹	6,6 · 10 ⁻¹⁰	
1/50 "		2,5 · 10 ⁻⁹	2,9 · 10 ⁻⁹	1,7 · 10 ⁻⁹	1,5 · 10 ⁻⁹	1,4 · 10 ⁻⁹	1,0 · 10 ⁻⁹	8,4 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	
1/100 "		2,1 · 10 ⁻⁹	1,5 · 10 ⁻⁹	1,2 · 10 ⁻⁹	1 · 10 ⁻⁹	1 · 10 ⁻⁹	6,8 · 10 ⁻⁹	5,5 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	
Середнє		9,2 · 10 ⁻⁹	5,0 · 10 ⁻⁹	3,5 · 10 ⁻⁹	2,0 · 10 ⁻⁹	1,7 · 10 ⁻⁹	1,2 · 10 ⁻⁹	8,7 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	
1/5 моля		2,9 · 10 ⁻⁸	9,9 · 10 ⁻⁹	8,4 · 10 ⁻⁹	4,2 · 10 ⁻⁹	2,3 · 10 ⁻⁹	8,4 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	Ляктоза
1/10 "		3,8 · 10 ⁻⁹	2,7 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻⁹	1 · 10 ⁻⁹	7,9 · 10 ⁻¹⁰	7,2 · 10 ⁻¹⁰	7,2 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	
1/25 "		1,1 · 10 ⁻⁹	1,04 · 10 ⁻⁹	1 · 10 ⁻⁹	9 · 10 ⁻¹⁰	8,4 · 10 ⁻¹⁰	7,8 · 10 ⁻¹⁰	7,5 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	
1/50 "		1 · 10 ⁻⁹	9,2 · 10 ⁻¹⁰	8 · 10 ⁻¹⁰	7,2 · 10 ⁻¹⁰	6,5 · 10 ⁻¹⁰	6 · 10 ⁻¹⁰	5,4 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	
1/100 "		9,3 · 10 ⁻¹⁰	9 · 10 ⁻¹⁰	6,7 · 10 ⁻¹⁰	6,8 · 10 ⁻¹⁰	5,1 · 10 ⁻¹⁰	4,4 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	
Середнє		7,2 · 10 ⁻⁹	3,1 · 10 ⁻⁹	2,6 · 10 ⁻⁹	1,5 · 10 ⁻⁹	1,02 · 10 ⁻⁹	6,7 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	

Таблиця 5

Константи дисоціації боратової кислоти при наявності дисахаридів

Концентрація цукру \ Концентр. боратов. кислоти	2 молі	1 1/2 м.	1 1/4 м.	1 м.	3/4 м.	1/2 м.	1/4 м.	0	Назва цукру
1/5 моль	1,6 · 10 ⁻⁹	7,8 · 10 ⁻¹⁰	6 · 10 ⁻¹⁰	5 · 10 ⁻¹⁰	3,6 · 10 ⁻¹⁰	3,6 · 10 ⁻¹⁰	3,6 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
1/10 "	1,7 · 10 ⁻⁹	1,2 · 10 ⁻⁹	9 · 10 ⁻¹⁰	6,9 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	7,2 · 10 ⁻¹⁰	6,2 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
1/25 "	1,9 · 10 ⁻⁹	1,6 · 10 ⁻⁹	1,5 · 10 ⁻⁹	1,3 · 10 ⁻⁹	9,6 · 10 ⁻¹⁰	8,4 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
1/50 "	1,2 · 10 ⁻⁹	1 · 10 ⁻⁹	8 · 10 ⁻¹⁰	5,7 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
1/100 "	6,8 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰	4,6 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻¹⁰	3,6 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
Середнє	11,4 · 10 ⁻⁹	1,03 · 10 ⁻⁹	8,5 · 10 ⁻¹⁰	6,9 · 10 ⁻¹⁰	5,7 · 10 ⁻¹⁰	5,6 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	Лактоза
1/5 моль	9,1 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,5 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	5 · 10 ⁻¹⁰	4,8 · 10 ⁻¹⁰	4,1 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	Мальтоза
1/10 "	1,2 · 10 ⁻⁹	9,6 · 10 ⁻¹⁰	7,6 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	Мальтоза
1/25 "	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	Мальтоза
1/50 "	5,8 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	6 · 10 ⁻¹⁰	5 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	Мальтоза
1/100 "	4 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻¹⁰	3,6 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻¹⁰	4 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	Мальтоза
Середнє	7,5 · 10 ⁻¹⁰	6,5 · 10 ⁻¹⁰	5,9 · 10 ⁻¹⁰	5,6 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	Мальтоза
1/5 моль	3,6 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	3,9 · 10 ⁻¹⁰	3,8 · 10 ⁻¹⁰	4,1 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻¹⁰	Сахароза
1/10 "	6,2 · 10 ⁻¹⁰	6,2 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	6,2 · 10 ⁻¹⁰	6,1 · 10 ⁻¹⁰	Сахароза
1/25 "	7,3 · 10 ⁻¹⁰	7,3 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	6,2 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	7,3 · 10 ⁻¹⁰	7,3 · 10 ⁻¹⁰	6,6 · 10 ⁻¹⁰	Сахароза
1/50 "	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,8 · 10 ⁻¹⁰	5 · 10 ⁻¹⁰	5 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	Сахароза
1/100 "	4,2 · 10 ⁻¹⁰	4,4 · 10 ⁻¹⁰	4,2 · 10 ⁻¹⁰	3,6 · 10 ⁻¹⁰	4,0 · 10 ⁻¹⁰	4,2 · 10 ⁻¹⁰	4,2 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	Сахароза
Середнє	5,5 · 10 ⁻¹⁰	5,6 · 10 ⁻¹⁰	5,1 · 10 ⁻¹⁰	5,0 · 10 ⁻¹⁰	5,1 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,3 · 10 ⁻¹⁰	5,2 · 10 ⁻¹⁰	Сахароза

Константи дисоціації боратової кислоти при наявності спиртів

Концентрація спирту Концентр. боратов. кислоти	Константи дисоціації боратової кислоти при наявності спиртів										
	2 моля	1 1/2 м.	1 1/4 м.	1 м.	3/4 м.	1/2 м.	1/4 м.	0	Манніт		Еритрит
1/5 моля	9,1 · 10 ⁻⁶	4,8 · 10 ⁻⁶	3,8 · 10 ⁻⁶	2,9 · 10 ⁻⁶	1,5 · 10 ⁻⁶	8,4 · 10 ⁻⁷	3,1 · 10 ⁻⁷	4,3 · 10 ⁻¹⁰	3,1 · 10 ⁻⁷	8,4 · 10 ⁻⁷	4,3 · 10 ⁻¹⁰
1/10 "	9,2 · 10 ⁻⁶	3,8 · 10 ⁻⁶	2,8 · 10 ⁻⁶	1,8 · 10 ⁻⁶	7,3 · 10 ⁻⁷	3,7 · 10 ⁻⁷	7,9 · 10 ⁻⁸	6,1 · 10 ⁻¹⁰	7,9 · 10 ⁻⁸	3,7 · 10 ⁻⁷	6,1 · 10 ⁻¹⁰
1/25 "	1 · 10 ⁻⁷	6,3 · 10 ⁻⁸	5,3 · 10 ⁻⁸	4,6 · 10 ⁻⁸	3,4 · 10 ⁻⁸	2,4 · 10 ⁻⁸	1,8 · 10 ⁻⁸	6,6 · 10 ⁻¹⁰	1,8 · 10 ⁻⁸	2,4 · 10 ⁻⁸	6,6 · 10 ⁻¹⁰
1/50 "	1 · 10 ⁻⁷	6,5 · 10 ⁻⁸	4,8 · 10 ⁻⁸	3,4 · 10 ⁻⁸	1 · 10 ⁻⁸	9,8 · 10 ⁻⁹	4,3 · 10 ⁻⁹	5,3 · 10 ⁻¹⁰	4,3 · 10 ⁻⁹	9,8 · 10 ⁻⁹	5,3 · 10 ⁻¹⁰
1/100 "	9,6 · 10 ⁻⁹	5,8 · 10 ⁻⁹	3,5 · 10 ⁻⁹	1,9 · 10 ⁻⁹	1,05 · 10 ⁻⁹	7,8 · 10 ⁻¹⁰	4,4 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰	4,4 · 10 ⁻¹⁰	7,8 · 10 ⁻¹⁰	3,7 · 10 ⁻¹⁰
Середнє	3,7 · 10 ⁻⁶	1,75 · 10 ⁻⁶	1,34 · 10 ⁻⁶	9,56 · 10 ⁻⁷	4,55 · 10 ⁻⁷	2,5 · 10 ⁻⁷	8,2 · 10 ⁻⁸	5,2 · 10 ⁻¹⁰	8,2 · 10 ⁻⁸	2,5 · 10 ⁻⁷	5,2 · 10 ⁻¹⁰
1/5 моля	2,2 · 10 ⁻⁸	1,05 · 10 ⁻⁸	8,4 · 10 ⁻⁹	6,3 · 10 ⁻⁹	4,2 · 10 ⁻⁹	2,3 · 10 ⁻⁹	1,1 · 10 ⁻⁹	4,3 · 10 ⁻¹⁰	1,1 · 10 ⁻⁹	2,3 · 10 ⁻⁹	4,3 · 10 ⁻¹⁰
1/10 "	1,3 · 10 ⁻⁸	—	—	4,4 · 10 ⁻⁹	—	—	—	6,1 · 10 ⁻¹⁰	2 · 10 ⁻⁹	—	6,1 · 10 ⁻¹⁰

Підсумовуючи матеріали, подані в таблицях 3—6, можна зробити такий висновок:

1. Константа дисоціації боратової кислоти, згідно з нашими дослідженнями, в середньому дорівнює $5,2 \cdot 10^{-10}$, що цілком відповідає літературним даним у згаданому питанні.

2. Константа дисоціації боратової кислоти майже зовсім не змінюється як додавати до її розчину мальтози й сахарози, навіть у такій великій концентрації як 2 моля цукру на 1 моль кислоти: приміром, коли в розчині на 1 моль боратової кислоти припадає 2 моля мальтози, константа дисоціації боратової кислоти в середньому дорівнює $7,2 \cdot 10^{-10}$; коли ж у згаданій концентрації є сахароза, константа дисоціації в середньому відповідає $5,4 \cdot 10^{-10}$.

3. Коли в розчині поряд з боратовою кислотою є лактоза з розрахунку $2,1\frac{1}{2}$ і $1\frac{1}{4}$ моля цукру на 1 моль боратової кислоти, константа дисоціації боратової кислоти незначно зростає, досягаючи в середньому $1,4 \cdot 10^{-9}$, коли в розчині на 1 моль боратової кислоти є 2 моля молочного цукру. Коли ж концентрація молочного цукру в розчині буває менша ніж $1\frac{1}{4}$ моля, на 1 моль

боратової кислоти будьякої зміни величини константи дисоціації не спостерігаємо.

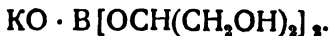
4. В чималій мірі змінює константу дисоціації боратової кислоти наявність у розчині моносахаридів або багатоатомних спиртів. Наприклад, коли в розчині поряд з боратовою кислотою є навіть незначна кількість ($1/4$ моля на моль H_2BO_3) манніту або фруктози, константа дисоціації в середньому зростає більш ніж в 100 разів. Коли ж у розчині є манніт або фруктоза з розрахунку 2 молі на 1 моль боратової кислоти, константа дисоціації останньої зростає в середньому більш ніж в 5000 разів. Слід відзначити, що збільшення константи дисоціації залежить не тільки від кількісного співвідношення між боратовою кислотою, фруктозою або маннітом, а також від абсолютної якості згаданих вище речовин, що є в розчині. Щоб ствердити це, досить звернути увагу на таблицю 6, з якої ми бачимо, що як користуватися для спроб $1/8$ або $1/10$ = молярним розчином боратової кислоти, константа дисоціації зростає більш ніж в 10000 разів, коли у розчин входить 2 молі манніту на 1 моль боратової кислоти; якщо ж для спроби брати $1/100$ = молярний розчин боратової кислоти, константа дисоціації останньої при аналогічних умовах зростає лише в 20 разів.

Значно менше змінюється константа дисоціації кислоти при її взаємодії з галактозою, еритритом і глюкозою. Згадана константа зростає при наявності в розчині 2 молів галактози на 1 моль боратової кислоти тільки в 20 разів, а при відповідній кількості глюкози ще менше.

Чим же можна пояснити описане вище збільшення міри дисоціації боратової кислоти при наявності моносахаридів?

Очевидно згадано явище пояснюється утворенням комплексних сполук моносахаридів з боратовою кислотою, аналогічно тому, що тепер відомо про манніт і гліцерин. Приміром, Фокс і Гау дж дістали кристалічну манніто-боратову кислоту, $H[BO_3 \cdot C_6H_8(OH)_6]$, що мала значно більшу дисоціацію, ніж боратові кислота.

Так само Воль і Нейберг дістали кристалічну калійну сіль гліцерино-боратової кислоти, що, за згаданими авторами має таку формулу:



Висловлюючи, за аналогією, припущення про утворення комплексних сполук між моносахаридами і боратовою кислотою, треба відзначити, що своєю структурою сполука боратової кислоти з фруктозою, очевидно, наближається до маніто-боратової кислоти; сполука ж боратової кислоти з галактозою ймовірно аналогічна своїм складом речовині, що утворюється від взаємодії боратової кислоти з еритритом. Добуті нами дані дають підставу гадати, що в сучасних наших уявленнях про структуру моносахаридів є ще деякі темні місця, для висвітлення яких

дко, треба буде скористатися властивістю моносахаридів агувати з боратовою кислотою.

В даному напрямі ми вже приступили до відповідних до-іджень.

ЛІТЕРАТУРА

1. Stieglitz, The Elements of Qualitative Chemical Analysis, (1912).
2. Гамильтон и Симпсон, Вычисления по количественному хими-скому анализу (1931);
3. Шилов, Объемна анализа (1931)
4. Томпсон, цит. за Бассетом, Теория количественного анализа (1932)
5. Беренштейн, Biochemische Zeitschrift, Bd. 215, N. 4/6 (1929), Укр. Хем. журнал, № 4 (1929);
6. Rimbach i Ley, цит за Бассетом, (1932);
7. Treadwell i Weiss, цит. за Тредвелем, Учебник аналитической химии (1927);
8. Фокс и Гаудж { цит. за Бассетом (1932).
9. Воль и Нейберг {

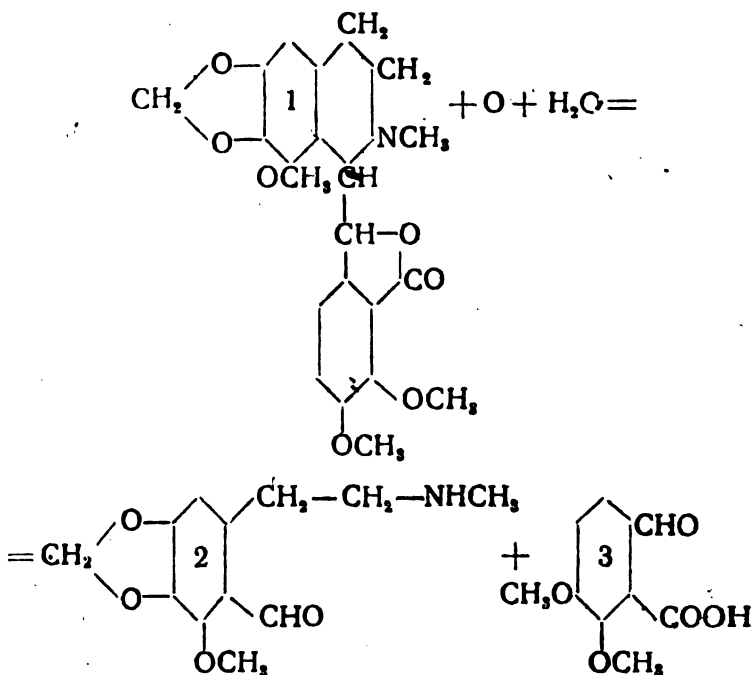
Надійшло до редакції
4/V 1933 р.

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ ОПИАНОВОЙ И ГЕМИПИНОВОЙ КИСЛОТ

В. М. Родионов и Т. А. Аблецова.

(Органическая лаборатория Украинского научно-исследовательского института
прикладной физико-химии).

При окислении алкалоидов наркотина (1) и гидрастина получают очень ценные медикаменты (котарнин (2) и гидрастиния) и так наз. опиановая кислота (3).

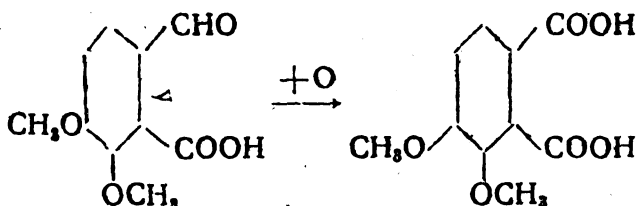


Гидрастин отличается от наркотина лишь тем, что в нем метоксильная группа в тетрагидрированной молекуле изохинолина заменена на водородный атом.

Наркотин, побочный алкалоид при добывании морфия и опиума, является в настоящее время легко доступным материалом в нашей стране, а потому теперь делается много попыток для

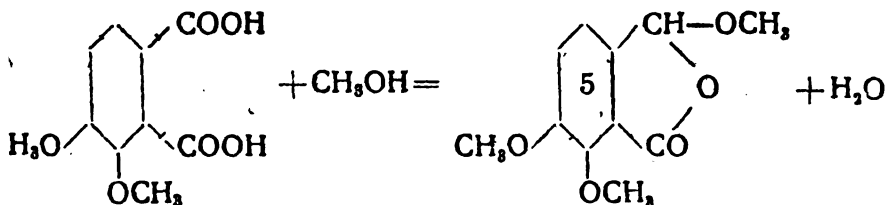
илизации как самого наркотина, так и для отыскивания применения для опиановой кислоты, получающейся при приготовлении котарина.

Опиановая кислота выделяемая при окислении наркотина, егда сильно загрязнена разнообразными продуктами окисления; как правило к ней в значительных количествах, обычно до 6%, примешана гемипиновая кислота (4), возникающая в результате дальнейшего окисления.



Очистка опиановой кислоты при помощи перекристаллизации: из воды или через ее щелочные соли с последующим подкислением не достигает цели, т. к. растворимость опиановой гемипиновой кислот довольно близка друг к другу. Очень хорошо удается очистка опиановой кислоты через ее так наз. псевдоэфиры.

Известно, что при простом кипячении со спиртом опиановая кислота легко дает эти соединения, так напр., при нагревании одной части опиановой кислоты с 2 весовыми частями метилового спирта, при охлаждении, с недурным выходом выкристалливается псевдометилловый эфир опиановой кислоты (5)



Выход колеблется в зависимости от чистоты исходного материала.

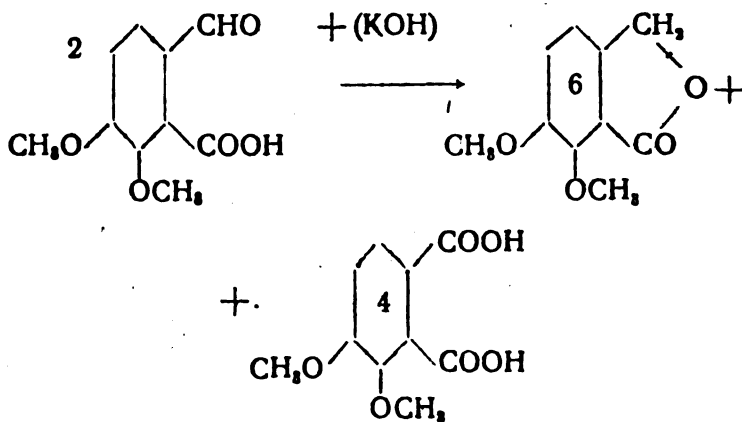
Для выделения опиановой кислоты из ее эфира, достаточно прокипятить его с водой, подкисленной минеральной кислотой. Легко происходит омыление псевдоэфира и при охлаждении, почти количественно, выпадает опиановая кислота.

Этот сравнительно старый и хороший способ обычно и применяется для получения опиановой кислоты.

К недостаткам его надо отнести как некоторую дороговизну его, так и затруднительность и мешкотность выделения гемипиновой кислоты.

Последняя находится в спиртовом маточном растворе, в котором остаются все загрязнения, бывшие в опиановой кислоте, и часть не выделившегося псевдоэфира. Для их разделения маточный раствор подпаривается, причем получается густая тягучая масса, по внешнему виду очень похожая на патоку. При обработке 10% раствором соды гемипиновая кислота идет в раствор, а псевдоэфир остается в осадке. Т. о. выделение гемипиновой кислоты вполне возможно, однако, она очень загрязнена и для получения ее со сколько-нибудь подходящей точкой плавления приходится прибегать к многократной перекристаллизации, связанной с большими потерями.

При отыскивании других методов очистки были поставлены опыты изучения сравнительной растворимости некоторых солей опиановой и гемипиновой кислот и было установлено, что кальциевая соль гемипиновой кислоты в воде практически нерастворима, а кальциевая соль опиановой кислоты растворяется очень легко. Это свойство и легло в основу метода разделения гемипиновой и опиановой кислот, а также послужило для очистки гемипиновой кислоты, получаемой как при окислении опиановой кислоты, так и при ее синтезе по способу Канниццаро.



Получающиеся при синтезе Канниццаро меконин (6) и гемипиновая кислота могут быть тоже разделены при помощи 10% раствора соды, которая растворяет лишь гемипиновую кислоту. Осаждением щелочного раствора минеральной кислотой гемипиновая кислота выделяется обратно. Однако, она всегда несколько загрязнена меконином, не резко плавится и требует многократной перекристаллизации.

Нами было установлено, что всего этого можно избежать если осаждать гемипиновую кислоту и здесь в виде кальциевой соли. Для этой цели осажденную соляной кислотой смесь меконина и гемипиновой кислоты обрабатывают 10% аммиаком. Гемипиновая кислота идет в раствор, меконин остается в виде хороших

фильтрующихся очень чистых игольчатых кристаллов. Из аммиачного раствора гемипиновая кислота осаждается хлористым кальцием, выпадающий осадок отсасывается, промывается водой и разлагается, как обычно, соляной кислотой.

Разработанный нами метод очень дешев, дает хорошие результаты и отличается большой быстротой.

Экспериментальная часть.

1. Разделение опиановой и гемипиновой кислот через псевдоэфир. Берется 400 г опиановой кислоты и кипятится в течение двух часов с 800 см³ метилового спирта; горячий раствор фильтруется от небольших загрязнений и оставляется охлаждаться. Выпадает 243,5 г псевдометилового эфира опиановой кислоты с хорошей т. п. 101—103°.

Спирт из маточного раствора отгоняется и получающийся маслянистый остаток обрабатывается 20% раствором соды. Вся гемипиновая кислота идет в раствор, в осадке остается 29,8 г псевдометилового эфира с нерезкой т. п. 83—100°. Маточный раствор подкисляется и дает 119 г гемипиновой кислоты с т. п. 160—164°. Т. о. выход эфира равен 273,3 г около 91,2% (в пересчете на 281 г опиановой кислоты, находящейся в 400 г взятых в реакцию, т. к. из них 119 г являются гемипиновой кислотой).

2. Получение опиановой кислоты из псевдоэфира. 225 г — метилового эфира кипятятся в течение часа в 1000 см³ воды и 50 см³ соляной кислоты (уд. в. 1,19). Выпадающий в виде масла эфир постепенно идет в раствор. В случае нужды раствор фильтруется горячим и оставляется кристаллизоваться. По охлаждении выпадает 200 г опиановой кислоты с т. п. 144—147°. Выход около 96% от теории.

3. Разделение опиановой и гемипиновой кислот при помощи кальциевых солей. 200 г неочищенной опиановой кислоты размешиваются с 400 см³ воды и растворяются прибавкой аммиака до ясной щелочной реакции.

К профильтрованному раствору прибавляются 120 г уксуснокислого кальция¹, размешанного в 300 см³ воды. Выпадающая кальциевая соль гемипиновой кислоты отсасывается и промывается водой. Снятый с нутчи осадок размешивается с 200 см³ горячей воды и подкисляется соляной кислотой до резкой реакции на конго.

По охлаждении выкристаллизовывается гемипиновая кислота, плавящаяся при 171—173°. Выход 56—58 г.

Маточный фильтрат после Са-соли был подкислен соляной кислотой и дал 106 г опиановой кислоты с т. п. 144—145,5°

¹ Вместо уксусно-кислого кальция можно брать любую растворимую в воде кальциевую соль. Прибавляется соль до полноты осаждения. В приведенном здесь примере кальциевая соль взята с небольшим избытком против того расчета, что в опиановой кислоте находится около 30% гемипиновой кислоты.

Этот опыт был повторен несколько раз. Прилагаемая таблица показывает сводку результатов.

№ опыта	Взято опиановой кислоты	Получ. опиановой кислоты	Точка плавления	Получ. гемипинов. кислоты	Точка плавления	Общий выход в %/о
1	200	106	144—145,5°	58	169—172°	82
2	200	113	143—145°	63	171—173°	88
3	200	117	143—145°	61	171—173°	89
4	200	116	141—143°	60	152—167°	92,5
5	200	118	141—143°	64	168—172°	91
Среднее		114	—	63	—	88,5

4. Приготовление меконина и гемипиновой кислоты. 100 г опиановой кислоты растворяются в растворе 100 г едкого калия в 200 см³ воды и кипятятся в течение трех часов с обратным холодильником. К застывающей смеси прибавляется 300 см³ воды. Получаемый раствор, в случае наличия загрязнений, фильтруется, а затем подкисляется соляной кислотой до ясной реакции на конго. Получающиеся в осадке меконин и гемипиновая кислота отсасываются по охлаждению. Хорошо отжатая смесь размешивается при 40° С достаточным количеством аммиака, охлаждается до 20° и отсасывается. На фильтре остается нерастворяющийся при этом меконин. Плавится он не совсем резко при 98—100°. Одной перекристаллизации из воды или спирта (лучше из водного спирта) совершенно достаточно, чтобы получить препарат в безукоризненной состоянии с резкой т. п. 103—104°.

Выход 35,6 г меконина, или около 74% от теории. Получающийся при этом меконин пригоден для всевозможных синтетических целей.

Маточный фильтрат после выделения меконина осаждается хлористым кальцием. Выпадающая Са-соль гемипиновой кислоты отсасывается, промывается водой и подкисляется, при нагревании, соляной кислотой. Выпадает 32 г гемипиновой кислоты с хорошей т. п. 172—174°.

Выход около 54% от теории. Суммарный выход равен 67,6 г (35,6 + 32).

Недовыход против теории объясняется потерей при первой фильтрации смеси меконина и гемипиновой кислоты.

Повторенный опыт дал в сумме несколько больший выход, а именно 39,8 г меконина и 37,5 г гемипиновой кислоты.

В отличие от метода разделения с содой, описанного одним из нас в 1929 г. (см. Вег., 62, 2563), этот способ сразу дает почти совершенно чистые препараты.

Выводы.

1. Установлено, что кальциевая соль гемипиновой кислоты плохо растворима в воде.
2. Предложен метод разделения опиановой и гемипиновой кислот.
3. Дано видоизменение метода Канниццаро для приготовления меконина и гемипиновой кислоты, позволяющее получать препарата сразу в чистом виде.

Надѣшло до редакції
8/VI 1933 р.

CHARAKTERISTIK DER OPIAN— UND HEMIPINSÄUREN.

V. M. Rodionov und T. A. Abletsova.

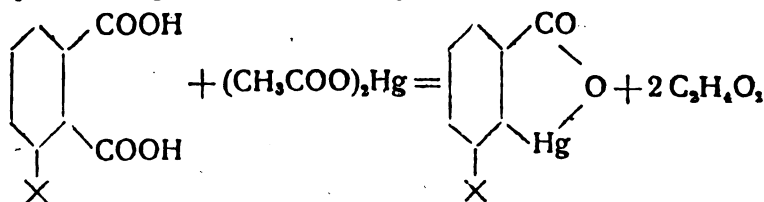
1. Es wird festgestellt, dass Calciumsalz der Hemipinsäure in Wasser schwer löslich ist.
2. Es wird ein Verfahren zur Teilung der Opian- und Hemipinensäuren vorgeschlagen.
3. Es wird eine Abart des Verfahrens von Cannizzaro zur Herstellung von Mekonin und Hemipinsäure angeführt, welches gestattet beiden Präparate sofort in reinem Zustande zu erhalten.

МЕРКУРИРОВАНИЕ ГЕМИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

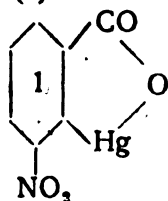
В. М. Родионов и Т. А. Аблецова.

(Органическая лаборатория Украинского Научно-исследовательского института прикладной физико-химии).

Интересная реакция меркурирования арил-карбоновых кислот была недавно вновь исследована американским ученым Whitmore'ом и его сотрудниками¹ на ортопроизводных фталевой кислоты, при чем было показано, что при действии уксусно-ртутной ртути один из карбоксиллов, главным образом, находящийся в ортоположении к замещающей группе, заменяется на ртути. т. е. реакция протекает по следующей схеме:

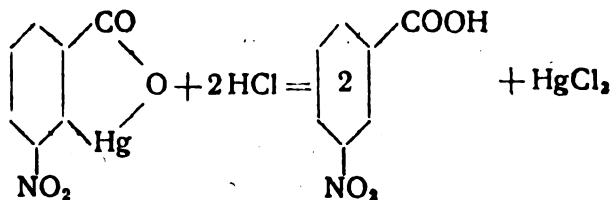


Так с ортонитрофталевой кислотой была с хорошим выходом получена — 2 ангидрооксимеркури — 3 нитробензойная кислота (1)



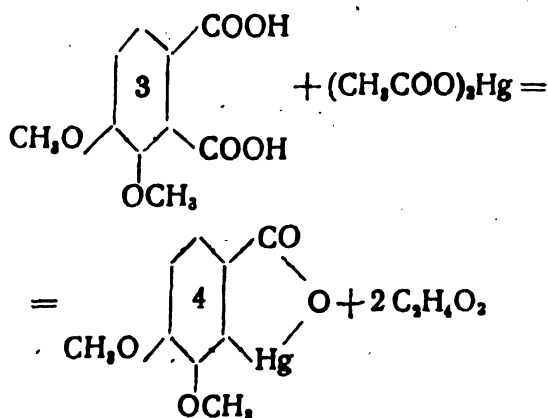
Строение этого соединения было показано кипячением его с соляной кислотой

При этой реакции стоящий в ядре атом ртути замещается на водород и получается метанитробензойная кислота (2)



¹ Am. Chem. Soc., V, 51, 632 (1929).

Несклько позднее один из авторов этой статьи, совместно А. М. Федоровой¹, подверг такой же реакции гемипиновую кислоту (3) в надежде получить 2-ангидрооксимеркури-3, 4-ди-токсibenзойную кислоту (4), согласно уравнению:

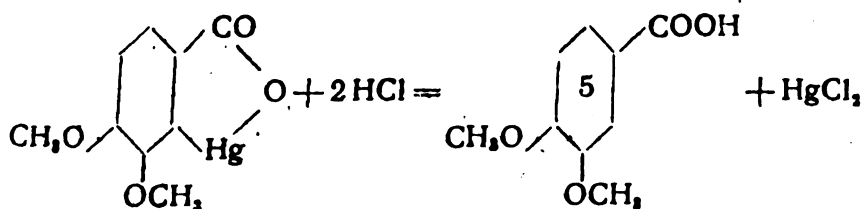


В предварительным работам казалось, что реакция меркурирования протекает совершенно гладко, давая однородный продукт.

Получаемое меркурированное соединение является аморфной массой, нерастворимой как в воде, так и в органических растворителях, не обладает точкой плавления, разрушаясь при нагревании. Легко растворяется в едком натре. Из концентрированных слабощелочных растворов натровая соль может быть осолена поваренной солью в виде очень красивых серебристых плоских иголок.

Лучшим способом очистки и является перерастворение ртутного соединения в едком натре, фильтрование щелочного раствора от нерастворимых загрязнений с последующим осаждением при помощи соляной кислоты.

Очищенная таким образом ангидрооксимеркуридиметоксибензойная кислота дает при кипячении с соляной кислотой с хорошим выходом вератровую кислоту (5).



¹ Работа эта была сделана в конце 1929 г. и доложена в отделении химии любителей естествознания в феврале 1930 г. По независимым от авторов содействиям она была послана в печать лишь в начале 1933 г. и напечатана Archiv der Pharmazie за текущий год.

Приготовленная таким образом вератровая кислота обладает хорошей точкой плавления 179—180,5°, однако, не может быть получена совершенно бесцветной, благодаря незначительным загрязнениям ртутью.

Для получения ее в безукоризненном состоянии необходимо ее очистить или через натровую соль или перевести в метиловый эфир и затем вновь омылить. Оба способа дают совершенно чистые препараты.

Получаемое по этому способу соединение отличается от описываемой в литературе вератровой кислоты лишь в одном отношении. Она возгоняется не в иглах, а в небольших ромбических кристаллах.

Для выяснения этого обстоятельства была приготовлена вератровая кислота, окислением вератрового альдегида и установлено, что она ничем не отличается от нашего препарата. Точки плавления смешанных проб, как самих вератровых кислот, так и их эфиров не показывают никакой депрессии. Приготовленная нами из вератрового альдегида вератровая кислота возгонялась также в ромбах.

Получение одной лишь вератровой кислоты разложением ангидрооксимеркурисоединения при помощи соляной кислоты подтверждало таким образом, что процесс протекает в одном направлении и на ртуть замещается лишь карбоксил в орто-положении к метоксильной группе.

Однако, повторение наших опытов показало, что это верно лишь по отношению к очищенному ртутному соединению.

Выше уже было указано, что для получения ртутного соединения в чистом виде его растворяют в едком натре, фильтруют от загрязнений и прозрачный фильтрат подкисляют соляной кислотой.

При обработке таким образом довольно большого количества ангидрооксимеркурисоединения фильтрат, после подкисления, был оставлен стоять в течение двух суток и было замечено, что по стенам стакама, а также над тяжелым аморфным осадком ртутного соединения выпали прозрачные, довольно длинные иглы. Они были механически выделены и исследованы. Было установлено, что выделенное соединение легко кристаллизуется из горячей воды, еще лучше из спирта, легко растворимо в эфире и бензоле; обладает кислыми свойствами, легко растворяясь на холоду в соде, с выделением углекислоты, выпадает из щелочного раствора при подкислении соляной кислотой и до перекристаллизации не резко плавится при 108—120°.

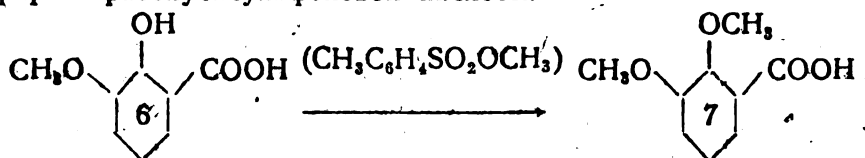
Перекристаллизацией из метилового спирта температура плавления подымается до 120—122°.

Для получения этой кислоты в несколько большем количестве было подвергнуто меркурированию 100 г гемипиновой кислоты и полученный осадок, а также маточный фильтрат были повторно обработаны эфиром.

Соединенные эфирные вытяжки были высушены над обезвоженным сернистым натром, эфир был отогнан и дал несколько г вещества с вышеуказанной точкой плавления.

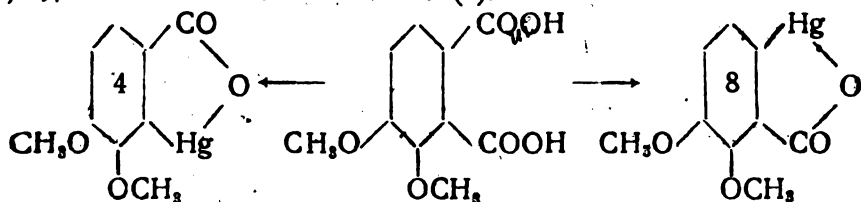
Все количество было переведено в метиловый эфир, который после одной перекристаллизации из водного метилового спирта давал характерные таблички метилового эфира о-вератровой кислоты и плавился при 46—48°.

Для того чтобы установить тождество этой кислоты была приготовлена через ортогваялкарбоновую кислоту (6) ортовератровая кислота (7) метилированием при помощи метилового эфира паратолуолсульфоновой кислоты.

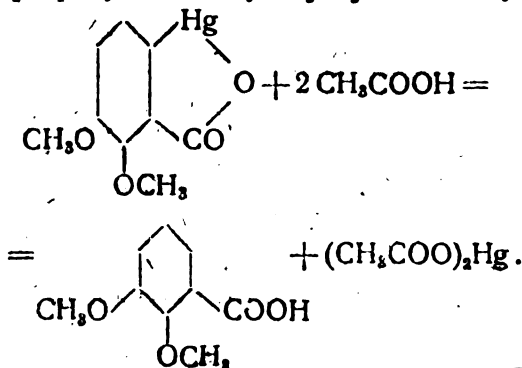


Сравнение обеих кислот, а также их эфиров, показало, что выделенное нами, при реакции меркурирования, соединение есть ничто иное как ортовератровая кислота (7)

Образование этой кислоты можно легко объяснить следующим образом. При меркурировании гемипиновой кислоты получается не только 2-ангидрооксимеркури-3,4-диметоксибензойная кислота (4), но и ее изомер, а именно 6-ангидрооксимеркури-2,3-диметоксибензойная кислота (8).



Последнее вещество, очевидно, менее стойко по отношению к уксусной кислоте и при продолжительном кипячении разлагается на о-вератровую кислоту и уксусно-кислую ртуть.



Такое установление наводит, конечно, на мысль, что сам продукт меркурирования едва ли вполне однороден. Очевидно, он должен быть смесью двух вышеупомянутых изомеров (4 и 8). Трудно думать, чтобы вся получающаяся 6-ангидрооксимеркуридиметоксибензойная кислота без остатка перешла бы в ортовератровую кислоту. Конечно, анализ на ртуть или полный анализ сожжением ничего не может дать определенного в этом отношении. Все исследование крайне затрудняется тем обстоятельством, что приходится иметь дело с аморфным веществом, практически ни в чем не растворимым.

Разрешению вопроса помогло изучение натровой соли, продукта меркурирования.

Если эту натровую соль перекристаллизовать два раза из воды, то получается совершенно однородное вещество, дающее при кипячении с соляной кислотой с очень хорошим выходом м-вератровую кислоту, резко плавящуюся.

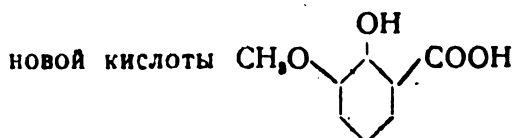
Маточный раствор, получаемый после первого выделения натровой соли 2-ангидрооксимеркурисоединения, дает при подкислении аморфную массу, которая после отсасывания и промывки водой дает вещество, которое в свою очередь может в очень концентрированных растворах быть выделено в виде натровой соли.

Последняя при кипячении с соляной кислотой дает вещество кислого характера, плавящееся при 100—126°.

Эта кислота была очищена через метиловый эфир, плавящийся при 45—47°.

При омылении последний давал органическую кислоту с т. п. 120—122°.

Она растворялась во всех растворителях значительно легче метавератровой кислоты и ничем не отличалась от ортовератровой кислоты, полученной нами метилированием о-гваялкарбо-



Таким образом более полное исследование продукта меркурирования гемипиновой кислоты показало нам, что в нем имеются два изомера, разделение которых хотя и мешкотно, возможно, благодаря различной растворимости их натровых солей. В более чистом виде получается, конечно, более труднорастворимая 2-ангидрооксимеркури-3,4-диметоксибензойная кислота.

По аналогии с другими ртутными препаратами, напр., с афродолом (ртутным соединением ортотолуиловой кислоты), полученные продукты могут обладать физиологическим действием. Исследование в этом отношении еще только начинается.

Экспериментальная часть

1. Ангидрооксимеркуридиметоксибензойная кислота. 100 г гемипиновой кислоты растворяются в 150 см³ 25% раствора едкого натра и 150 см³ воды; к раствору приливается раствор 100 г окиси ртути в 300 см³ воды и 150 см³ ледяной уксусной кислоты. Прибавлением воды объем доводится до 1500 см³. Реакционная смесь кипятится проще всего на голом огне в пирексовой колбе с широкой трубкой вместо холодильника. Все время идет сначала довольно бурное, а затем более спокойное выделение углекислоты. Кипение сопровождается неприятными толчками. Реакция закончена, когда отфильтрованная небольшая проба почти нацело растворяется в разбавленном едком натре (10—15%), что наступает обычно по истечении 30—35 часов кипячения. Полученный осадок по охлаждении отсасывается, промывается водой, растворяется в едком натре. Слабоокрашенный раствор отфильтровывается от небольших черных загрязнений¹ и подкисляется соляной кислотой. Выпадающий белый осадок ангидрооксимеркури соединения отсасывается водой. Затем он снимается с нутчи и несколько раз обрабатывается эфиром. Маточник тоже извлекается эфиром (см. опыт 2). Ртутное соединение сушится при 50—60° при чем оно всегда несколько темнеет. Выход 138—139 г, т.е. около 82% теории на взятую в реакцию гемипиновую кислоту.

Ангидрооксимеркури-соединение почти нерастворимо в воде и в большинстве органических растворителей, легко растворяется лишь в щелочах. Из слабощелочного раствора может быть выделена натровая соль в виде красивых серебристых иголок, высаливанием при помощи поваренной соли или добавлением раствора крепкого едкого натра.

Для приготовления натрового соединения ангидрооксимеркуридиметоксибензойной кислоты последнюю растворяют в растворе равномолекулярного количества 20% едкого натра, фильтруют полученный раствор от случайных загрязнений и высаливают прозрачный фильтрат тонкоизмельченной поваренной солю.

В виде серебристых иголок выпадает чистая натровая соль ртутного соединения. Высаливание не количественное и фильтрат дает при подкислении обильный осадок смеси ангидрооксимеркури-соединений (см. оп. 5). Натровая соль легко растворяется в воде и довольно трудно в горячем спирте, из которого выпадает в виде аморфной массы, постепенно переходящей в мелкие иголочки.

2. Выделение из продукта меркурирования ортовератровой кислоты. Выше было указано, что отфильтрованный осадок ртутного соединения и его маточный раствор

¹ В осадке закись ртути и даже металлическая ртуть.

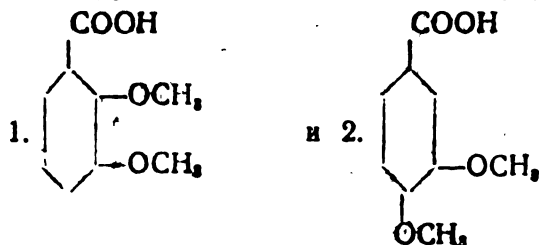
обрабатываются эфиром. Соединенные эфирные вытяжки сушатся над безводным сульфатом натрия. Эфир отгоняется и получается маслянистый осадок, очень не резко плавящийся в пределах от 95° до 112° . Выход его 11—11,5 г. Полученное вещество является органической кислотой, так как оно растворяется в содовом растворе с выделением CO_2 и вновь выпадает при подкислении его соляной кислотой. Выделенная кислота сравнительно легко растворяется в горячей воде, труднее в холодной, очень легко растворима в спирте, бензоле, эфире и горячей лигровине.

Очень хорошим методом для ее очистки оказало переведение ее в метиловый эфир (см. ниже), омылением которого получается очень чистая кислота с т. п. $119\text{--}122^{\circ}$. Такой же препарат можно получить повторной кристаллизацией из водного метилового спирта или лучше из лигровина. Определение молекулярного веса при помощи титрования дало для этой кислоты эмпирическую формулу $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$.

1) Взято вещества 0,4397 г; на титрование пошло $24,51 \frac{1}{10}$ КОН, что соответствует 0,1373 г КОН. 2) 0,2604 г; на титрование пошло $14,18 \text{ см}^3 \frac{1}{10}$ КОН или 0,0799 г КОН.

Вычислено для $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$, 182; найдено: 1) 179,8 и 2) 182,5.

Для кислоты с двумя метоксилами в орто-положении и одной карбоксильной группой возможны лишь две формулы строения:



Так как соединение 2 есть обычная вератровая кислота с т. п. $180\text{--}181^{\circ}$, а найденное соединение плавится при $119\text{--}122^{\circ}$, то, очевидно, она может быть лишь орто-вератровой кислотой, плавящейся при $120\text{--}122^{\circ}$.

Эта последняя была приготовлена в нашей лаборатории в 1929 г.¹

Для установления тождества найденной нами кислоты мы приготовили орто-вератровую кислоту по другому способу (см. оп. 4). Определение точек плавления смесей как самих кислот, так и их метильных эфиров не дало никакой депрессии Т. о. было установлено, что побочный продукт при меркурировании гемипиновой кислоты есть орто-вератровая кислота.

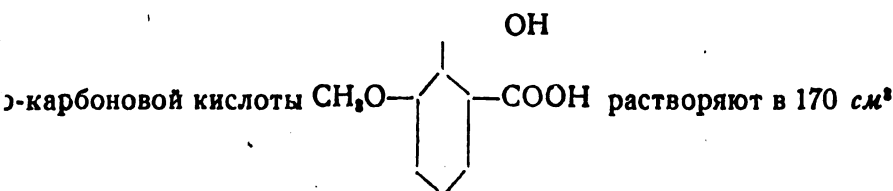
¹ W. M. Rodionov, S. G. Konevskaja и G. W. Kapinskaia, Ber. 62, 2563 (1929)

Выход ее колеблется в широких пределах в зависимости от продолжительности нагревания.

3) Приготовление метилового эфира вератровой кислоты. 5 г диметокси-бензойной кислоты кипятятся в течение часа с 75 см³ метилового спирта и одним г крепкой серной кислоты. Спиртовой раствор был вылит в воду и проэфирен. Эфирная вытяжка была встряхнута с содовым раствором, а затем высушена над хлористым кальцием.

После отгонки эфира было получено 5 г масла постепенно затвердевшего при охлаждении. Т. п. неперекристаллизованного продукта 40—44°. Выход 93%. После перекристаллизации из метилового спирта т. п. поднимается до 45—47°. Метилловый эфир вератровой кислоты кристаллизуется в больших очень характерных ромбических табличках.

4. Синтез орто-вератровой кислоты. а) Получение этилового эфира гваякол-о-карбоновой кислоты. 31,8 г высушенной при 110° до постоянного веса гваякол-



абсолютного спирта, в раствор пропускают в течение трех часов ток сухого хлористого водорода. Кислый раствор нагревают на кипящей водяной бане с обратным холодильником. Полученный раствор упаривают до одной трети первоначального объема. Выливают на лед и экстрагируют эфиром.

Эфирный раствор промывают 10% раствором соды, затем водой и сушат над прокаленным сернокислым натром. По отгонке эфира получается 31 г этилового эфира гваякол-карбоновой кислоты темнокоричневого цвета. Эфир был перегнан в вакууме. Т. кип. 167° при 25 мм давления. При продолжительном охлаждении эфир закристаллизовывается и тогда плавится при 26—27°. Выход около 83,5%.

Из содового раствора получено обратно 3 г загрязненной гваякол-карбоновой кислоты.

б) Метилирование. 4 г полученного эфира вносятся в 5 см³ этилового спирта, в котором растворены 1,1 г едкого калия. Сейчас же выпадает почти нерастворимая в спирту фенольная К-соль эфира, затем прибавляют 4 г метилового эфира паратолуол сульфоновой кислоты и полученная смесь нагревается в течение 1½—2 часов на кипящей водяной бане. За это время метилирование заканчивается. В эту же колбочку вносятся еще 1,5 г едкого калия, растворенного в спирту, для омыления метилового эфира диметокси-бензойной кислоты.

После часового кипячения смесь охлаждается, причем почти нацело выпадает паратолуол—сульфонокислый калий в смеси с небольшим количеством органической кислоты, строение которой нами еще не установлено. Для ее выделения растворяют толуол сульфонат в воде, фильтруют полученный раствор от небольших загрязнений и подкисляют прозрачный раствор соляной кислотой.

Выпадают очень хорошие иголки вещества, являющегося при 184—187°, растворяющегося в соде, с выделением углекислоты и вновь выпадающего при подкислении. Незначительное количество полученного препарата (0,48 г) не дало возможности установить его строение.

Спиртовой раствор после отделения паратолуол-сульфоново-кислого калия выпаривается досуха. Сухой остаток растворяется в горячей воде с небольшим избытком соды, фильтруется от ничтожных загрязнений и затем подкисляется соляной кислотой. В виде маленьких кристаллов, не резко плавящихся при 106—112° выпадает 2,3—диметокси-бензойная кислота.

Выход 2,9 г, т. е. около 78% теории. Перекристаллизованное 1 раз из спирта соединение плавится при 118—120° и является совершенно чистым.

0,4198, вещества требуют при титровании $23,14 \text{ см}^3 \frac{1}{10} \text{ N KOH}$, что отвечает 0,1296 г KOH. Молекулярный вес высчитанный для $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 182, найдено 181,76.

5. Разделение ртутных соединений. Как в опыте 1 готовится ртутное соединение. Отсосанный осадок растворяется в равномолекулярном количестве едкого натра (20%) и восполняет количество горячей воды. Полученный раствор фильтруется от загрязнений и высаливается хорошо измельченной поваренной солью, взятой в количестве 20—25% от объема. По охлаждению выпадает, гл. обр., натровая соль 2—ангидрооксимеркури—3,4—диметоксибензойной кислоты (см. форм. 4).

Тщательно отжатое соединение перерастворяется еще раз и вновь высаливается. Получается чистый изомер, что видно из опыта 6. Маточные растворы подкисляются соляной кислотой, при чем выпадает сильно загрязненная 6—ангидро—2,3—диметоксибензойная кислота (форм. 8). Ее очистки можно добиться тоже при помощи повторных растворов и высаливания, однако, это сопряжено с большими потерями, в виду более легкой растворимости в воде натрового соединения.

Соотношение получаемых кислот приблизительно 2:1. Больше выход приходится на долю 2—ангидро-оксимеркури—3—4 диметоксибензойной кислоты.

6. Получение вератровой кислоты. 8 г тщательно высушенной натриевой соли 2—ангидрооксимеркури-соединения в течение 2—3 часов кипятятся с 30 см^3 крепкой соляной кислоты. Выпадающая аморфная масса ртутного соединения начинает частично растворяться и тут же выпадать в виде ромбических

иглок вератровой кислоты. Отсосанный в горячем виде осадок дает 2,4 г слегка серой вератровой кислоты с очень хорошей т. пл. 180—181°. Из маточного раствора по охлаждении можно получить еще 0,25—0,3 г довольно чистой вератровой кислоты, плавящейся менее резко при 176—180°. Общий выход 2,65—2,7 г около 78% теорин.

Для получения совершенно белого продукта надо или возогнать получаемую вератровую кислоту или перерастворить ее из содового раствора, отфильтровать раствор от небольших количеств черных загрязнений, вновь подкислить и перекристаллизовать из смеси спирта и воды.

Очищенная т. о. вератровая кислота резко плавится при 180—181° и не дает никакой депрессии т. п. в смеси с вератровой кислотой, полученной нами специально для сравнения окислением вератрового альдегида при помощи перманганата калия.

0,2000 вещества требуют для нейтрализации $11,15 \text{ см}^3 \cdot \frac{1}{10} \text{ н NaOH}$; высчитано для $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ $10,99 \text{ см}^3$.

7. Приготовление метилового эфира вератровой кислоты. 5 г вератровой кислоты кипятятся в течение двух часов с 40 см^3 метилового спирта и 1 см^3 крепкой серной кислоты с обратным холодильником.

Горячий раствор фильтруется на ледяную воду, выпадающий микро кристаллический осадок отсасывается и сушится на пористой тарелке. Полученный эфир сразу очень чистый и плавится при 57—58°.

Выход 3,85, т. е. около 78% от теорин.

8. Приготовление орто—вератровой кислоты 12 г 6—ангидрооксимеркури—2,3—диметоксибензойной кислоты (8) кипятятся в течение трех часов с 40 см^3 соляной кислоты. Постепенно все идет в раствор, который отфильтровывается от небольших загрязнений и оставляется охлаждаться. Выпадает 3,7 г вещества с очень растянутой т. п. 108—128°.

Перерастворением в соде, подкислением соляной кислотой и перекристаллизацией из водного спирта можно поднять температуру до 120—122°.

Полученная и очищенная т. о. кислота ничем не отличается от синтетической о-вератровой кислоты, описанной в опыте 4. Точка плавления смеси не показывает никакой депрессии. Выход около 64% от теорин. Меньший выход обусловливается значительно более легкой растворимостью о-вератровой кислоты в воде. Она также значительно легче растворима во всех органических растворителях чем мета-изомер.

Приготовленный как в опыте 3 метиловый эфир плавится после перекристаллизации из водного метилового спирта при 46—48° и тоже не дает понижения т. п. в смеси с эфиром, взятым из оп. 3, или с эфиром синтетической о-вератровой кислоты из опыта 4.

Выводы.

1. Установлено, что меркурирование гемипиновой кислоты дает два ртутных соединения: 2—ангидрооксимеркури—3,4—диметоксибензойную кислоту и 6—ангидрооксимеркури—2,3—диметоксибензойную кислоту.

2. Установлено приблизительно соотношение между этими двумя кислотами, как 2:1.

3. При меркурировании гемипиновой кислоты в качестве побочного продукта была выделена о-вератровая кислота, идентичность которой была установлена сравнением с синтетически приготовленной вератровой кислотой.

4. Ртутные соединения были переведены в соответствующие диметоксибензойные (вератровые) кислоты и были приготовлены их метиловые эфиры.

Надйшло до редакцй
8/VI 1933 р.

DIE MERKURIERUNG DER HEMIPINSÄURE.

V. M. Rodionov und T. A. Abletsova

1. Es wird festgestellt, dass die Merkurierung der Hemipinsäure zwei Quecksilberverbindungen gibt: 2—Anhydrooxymerkur—3,4—Dimetoxybenzoesäure und 6—Anhydrooxymerkur—2,3—Dimetoxybenzoesäure.

2. Es wird annähernd das Verhältnis zwischen diesen zwei Säuren mit 2:1 angegeben.

3. Bei der Merkurierung der Hemipinsäure wurde als Nebenprodukt o-Veratrumsäure ausgeschieden, deren Identität durch Vergleich mit synthetisch hergestellter Veratrumsäure festgestellt wurde.

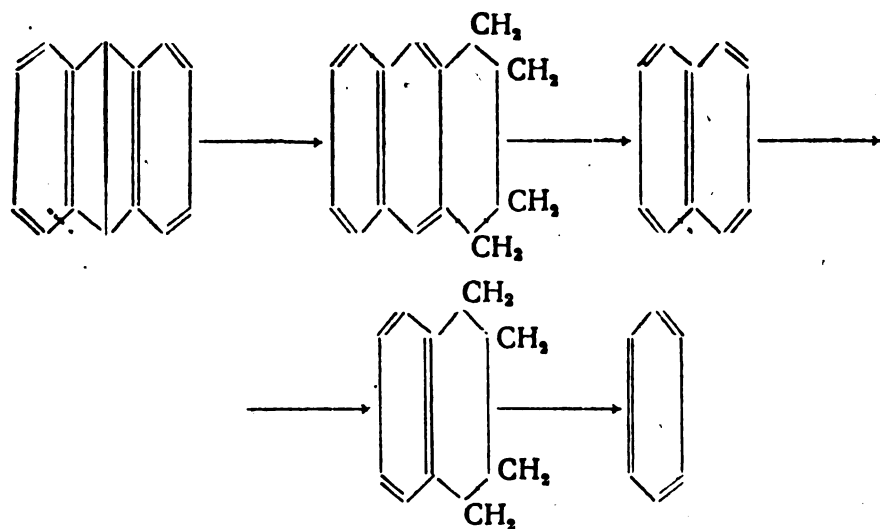
4. Die Quecksilberverbindungen wurden in entsprechende Dimetoxybenzoesäuren (Veratrum) übergeführt, auch wurden deren Methylether hergestellt.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ДЕКАЛИНА

В. Н. Хаджинов

(Лаборатория высоких давлений Харьковского углехимического института)

При исследовании продуктов бергинизации сырого антрацена¹ в соответствующих фракциях бергинизата (условия опытов: температура 460—470°, начальное давление водорода 120 ат., продолжительность опытов 4 часа, катализатор MoS_2 —5%) был обнаружен декалин с несколько пониженными константами. Такое понижение констант обусловлено примесью нижекипящих углеводородов (продуктов изомеризации), имеющих тот же молекулярный вес и элементарный состав, что и декалин. Присутствие декалина и его изомеров в продуктах бергинизации сырого антрацена делается вполне понятным, если учесть схему Н. А. Орлова² превращений таких угле-



водородов, как антрацен, фенайтрен; упрощающихся до бензольных углеводородов через нафталиновую стадию, тем более, что в бергинизате были также обнаружены значительные коли-

¹ Первая часть печатается в журнале „Кокс и Химия“ (1933).

² Ж. Р. Ф. Х. О., 8—9, 907 (1930); 59, 895 (1927).

чества тетралина. Однако, если даже исходить из готового тетралина, то еще не решается вопрос основного направления, т. е. обязательного образования декалина в продуктах реакции, если не учесть таких факторов, как: давления, температуры, катализатора. Полное гидрирование нафталина в декалин, являясь процессом довольно изученным, осуществляется на практике не так просто, ибо в последних стадиях гидрирования скорость реакции „тетралин→декалин“ ограничена равновесием. Так высчитанная на основе теплового закона Нернста константа равновесия K для реакции „тетралин→декалин“¹ (см. таблицу 1)

Таблица 1

Название реакции	Тепловой эффект	lg K		
		$t = 200^\circ$	$t = 300^\circ$	$t = 477^\circ$
$C_{10}H_{12} + 3H_2 \rightarrow C_{10}H_{18}$	44000 cal	+1,6	-2,6	-7,1

приводит к выводу, что при температурах выше 200° значение lg K отрицательное; следовательно эта реакция не мыслима без соответствующего давления водорода и что высокое давление будет не только ускоряющим фактором, но и необходимой предпосылкой для хода вышеуказанной реакции.

Из предпринятых опытов (см. ниже) явствует, что при температурах $460—470^\circ$, а еще лучше с понижением до $430—440^\circ$ при начальном давлении водорода в 120 атмосфер, реакция „тетралин→декалин“ идет с образованием до 24% декалина. При температуре $460—470^\circ$ параллельно протекает и значительный крекинг (опыт 2).

Обратного процесса дегидрирования с образованием нафталина не замечается, в то время, как при этой же температуре, но с понижением начального давления (опыты 3 и 4), реакция, главным образом, направлена, как в сторону крекинга, так и в сторону дегидрирования с образованием до 14% нафталина (опыт 4). Опыты при более низких температурах (ниже $430—440^\circ$) не предпринимались, так как цель работы не заключалась в нахождении оптимальных условий образования декалина. Нами замечено, что понижение температуры от $460—470^\circ$ до $430—440^\circ$ влечет за собой повышенье выхода декалина с 11% до 24%. Это же указывается рядом авторов², применявших никкелевые катализаторы.

Гидрирование бензола и его гомологов³ в присутствии восстановленного никкеля в токе водорода при обыкновенном атмосферном давлении протекает сравнительно при низких температурах. Такое гидрирование требует определенного темпе-

¹ Саханов и Тарасов, „Petroleum“, 46, 1 (1932).

² См. работы Сабатье, Ипатьева, Шретера.

³ Сабатье. „Катализ в органической химии“, рус. пер., ст. 107 (1932).

ратурного интервала, выше которого наблюдается обратная реакция дегидрирования. Вышеуказанное положение вполне приемлемо и для других классов органических соединений, в том числе для гетероциклических¹ и полиароматических соединений. Если молекула вещества способна присоединить несколько атомов водорода, то, варьируя температурой, можно достигнуть желаемой степени гидрирования². Так, по методу Сабатье³, нафталин при температуре 200° гидрируется до тетралина, а при снижении температуры до 175° реакция идет далее до декалина. То же самое и по методу Шретера⁴, для получения декалина температура реакции, вместо обычной 180—200°, снижается до 160° при давлении водорода в 12—15 атмосфер. Катализатор-никкель. В. Н. Ипатьев⁵, применяя в качестве катализатора Ni₂O₃, при 260° под давлением водорода в 181 атм., получил тетралин. При снижении температуры до 230°, был получен декалин. Над этим же катализатором путем последовательных снижений температуры антрацен и фенантрен дали ряд (ди-тетра-окта...) гидриров, кончая пергидрирами⁶.

Влияние температуры на конечный состав продуктов крекинг-гидрирования нафталина в присутствии молибденовых и вольфрамовых катализаторов с примесью серы довольно ясно выражено в патентах I. Varg'a. Так, в одном из них⁷, при 460° и ниже получается продукт, состоящий из смеси тетралина и декалина, в то время как при температурах выше 460° (460—500°), с применением тех-же катализаторов получается продукт, состоящий на 84% из бензольных углеводородов⁸. Весьма существенную роль при получении декалина, очевидно, играет и природа катализатора, что нетрудно усмотреть из опыта Griffith'a⁹.

В одном из опытов в условиях, как будто, благоприятных для реакции „тетралин → декалин“ (температура 420°, начальное давление водорода 110 атмосфер, но с применением 5% молибдена) был получен продукт, состоящий из 60% непредельных и 39% ароматических углеводородов.

Цель настоящих опытов¹⁰, как упоминалось частично раньше, заключалась в следующем: выяснить возможность образования

¹ С. г., 149, 1001 (1909).

² В. Н. Ипатьев, Яковлев и Ракитня, Ж. Р. Ф. Х. О., 3, 494 (1908).

³ С. г., 139, 672 (1904) и А. ch., 8 (21) 458 (1911).

⁴ А., 406, 1 (1922).

⁵ Ber., 40, 1286 (1907).

⁶ I. c.

⁷ С. В., II, 1774 (1930).

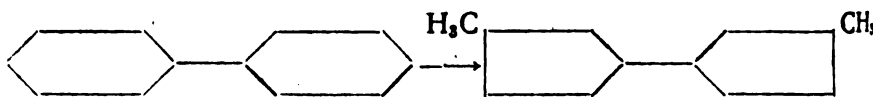
⁸ С. В., II, 3081 (1930).

⁹ Bren. Ch., 11, 398 (1930).

¹⁰ Необходимо указать на работу Е. И. Прокопца, изучавшего механизм гидрирования нафталина в иных условиях (более низкие температуры и давления), где автор в опытах с нафталином, декалином и тетралином в части изомеризации декалина приводит результаты, близкие к нашим. Работа печатается в журнале прикладной химии.

декалина из тетралина в условиях бергинизации сырого антрацена, установив роль давления водорода, какую форму стереоизомерии *cis* или *trans* представляет получаемый декалин и, наконец, возможна ли более глубокая форма изомеризации, имеющая место, например, при воздействии бромистого алюминия на декалин¹.

Считая *trans* форму более жесткой и стабильной, следовало ожидать в условиях высокой температуры преобладания, именно, *trans* формы, что с несомненностью и оправдалось. Явления изомеризации шестичленных циклов в пятичленные при высоких температурах и давлении водорода упоминаются в ряде работ. Циклогексан при 490° превращается на 20% в метилциклопентан². Н. А. Орловым была доказана возможность изомеризации тетралина в метилгидринден³ при 460—70° и начальном давлении водорода в 70—80 атмосфер. Е. И. Прокopcом и И. И. Еру⁴ в продуктах бергинизации карбазола были обнаружены дициклогексил и диметилдициклопентил. Из них последний является продуктом изомеризации первого.



Несколько пониженные константы дициклогексила, обнаруженного автором совместно с Г. М. Махом⁵, при бергинизации дифениленовой окиси, очевидно, можно объяснить наличием примесей продуктов его изомеризации.

Более значительное количество случаев изомеризации и превращений стереоизомеров наблюдалось без применения высоких температур и давлений, а зачастую при простом нагревании, лучше в присутствии катализаторов (кислоты, щелочи, соли)⁶.

Циклогептан и циклооктан при 210° в присутствии никкеля в токе водорода переходят соответственно в метил- и диметилциклогексаны⁷.

Скита⁸, при гидрировании ароматических непредельных углеводородов и спиртов, придает большое значение среде, считая, что кислая среда приводит к *cis* форме, а щелочная — к *trans*. Н. Д. Зелинский⁹, пользуясь двумя катализаторами — осмием и никкелем, осуществил полный цикл превращений с

¹ Ber., 58, 1292 (1925).

² Hoffman u. Lanq. Bren. Ch., 10, 203 (1929).

³ l. c.

⁴ Укр. хим. ж., 5—6, 244 (1931).

⁵ Укр. хим. ж. 1, 32 (1932).

⁶ Сабатье, „Катализ в органической химии“, глава IV, стр. 44.

⁷ Willstätter u. Kametaka, Ber., 41, 1480 (1908).

⁸ А., 431, 1—30 (1923).

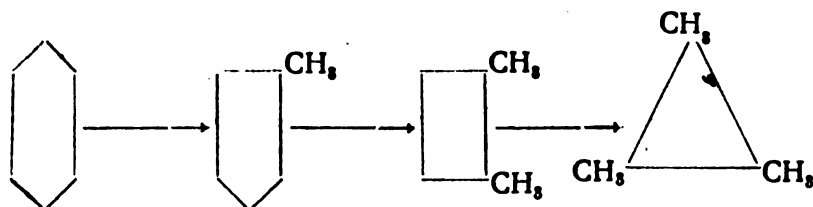
⁹ Совместно с Марголисом, Ж. О. Х., 9, 755 (1932).

и р-ксилолов: сначала над осмием при 50—70° в *cis* формы о-и р-диметилциклогексанов, а затем, пропуская над никкелем при 175°, перевел их в *trans* формы.

Дегидрированием над Pt—контактом при 300° им были получены соответствующие ксилолы.

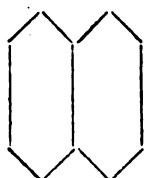
Хлористые и бромистые соли алюминия способны вызывать не только превращения стереоизомеров, но и более глубокие формы изомеризации. *Cis*—гидриндан¹, под влиянием $AlBr_3$, переходит в *trans*, попутно претерпевая и более глубокие формы изомеризации.

То же самое протекает и с *cis*—циклогексаном². Среди продуктов изомеризации был обнаружен диметилциклобутан. Механизм изомеризации авторами представляется по следующей схеме.

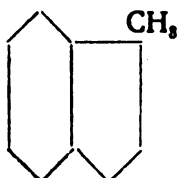


Cis—декалин под влиянием того же $AlBr_3$ переходит в *trans*. Кроме *trans*—декалина, был выделен ряд фракций с пониженными константами, но с идентичным с декалином элементарным составом и молекулярными рефракциями.

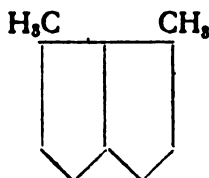
Изомеризация декалина авторами представляется по следующей схеме³.



Декалин.



Метилгидриндан.



Диметилдциклооктан.

К аналогичным выводам приводят автора результаты опытов тетралином, в условиях высоких температур (430—470°) и при начальном давлении водорода в 120 атмосфер, в присутствии 1% катализатора MoS_3 , в чем нетрудно убедиться при рассмотрении таблицы 2.

¹ Ber., 62, 1658 (1929).

² Н. Д. Зелинский и Турова-Поляк, Ж. О. Х., 8, 666 (1932).

³ Зелинский и Турова-Поляк, Ber., 58, 1292 (1925).

Таблица 2

Автор	Вещество	Температур. кипения	$d \frac{20}{4}$	n_D^{20}	MR	
					Най-ден.	Высчит.
Hückel ²	trans декалин	—	0,8695	1,4695	44,29	43,9
Wolf ²	"	—	0,8685	1,4691	44,26	"
Зелляский и Турова- Поляк ⁴	"	185—186,5	0,8682	1,4675	44,20	"
Хаджинов	"	"	0,8700	1,4696	44,26	"
	"	1) 186,5—187,5	0,8705	1,4693	44,22	"
	"	2) 185—186,5	0,8684	1,4688	44,28	"
	Продукты изомеризации	3) 182—185	0,8713	1,4650	44,33	"
	4) 180—182	0,8573	1,4625	44,33	"	
	декалина	5) 175—180	0,8472	1,4582	44,52	"
6) 170—175	0,8352	1,4525	44,66	"		

Следует отметить чрезвычайно любопытное явление, имеющее место в опытах с сырым антраценом и повторившееся в опыте 2, при 460—470 с тетралином. Данное явление протекает и при более низких температурах, однако, не в такой степени, чтобы это могло отражаться в столь резкой форме в показаниях манометра и термометра. Сущность его заключается в следующем: если представить ход изменения давления при заданной температуре, когда моменты крекинга имеют определенное значение, то эта кривая схематически выглядит так (см. рис. 1).

Кривая температуры, достигнув своего максимума (заданная температура), в дальнейшем идет параллельно оси времени с незначительными колебаниями, соответствующими $T \pm 3^\circ$. Кривая давления, достигнув своего максимума, в дальнейшем постепенно падает в зависимости от степени поглощения водорода. Максимум давления не всегда совпадает с моментом достижения заданной температуры.

В большинстве опытов наблюдалось, что максимум наступает несколько раньше момента достижения заданной температуры. Этот максимум зависит от того отрезка времени, который достигается температура опыта, и от применяемого катализатора. Чем ниже температура опыта и активнее катализатор, тем ниже и максимум. Совершенно иная картина наблюдалась нами при температурах выше 460° (см. рис. 2), когда превалирует крекинг.

¹ Анализ фракции 2 и 6 соответствует составу $C_{10}H_{18}$.

² Ber., 58, 1449 (1925).

³ Ber., 58, 1449 (1925).

⁴ Л. с.

В начальных стадиях опыта ход кривых обычный, затем в определенный момент (раньше или позже) наступают резкое падение температуры (в некоторых опытах на 20—25°) и повышение давления на 10—15 атмосфер. Несмотря на то, что в момент, предшествующий падению температуры, краны горелок открывались на полную мощность все же „удержать“ температуру не удавалось. По истечении некоторого времени, температура вновь подымалась и уже выше заданной, поскольку приток газа был усилен, а давление вновь начинало падать. Характерно, что с антраценом это явление повторялось два

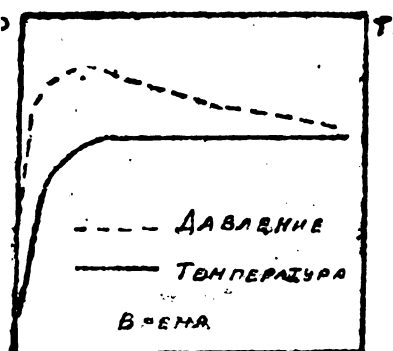


Рис. 1.

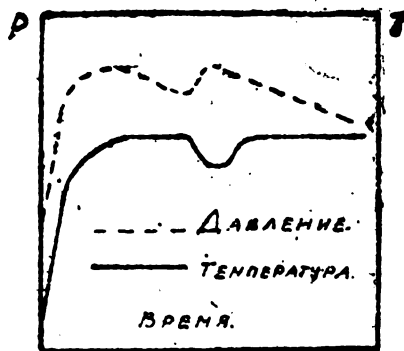


Рис. 2.

раза, при том, чем выше температура опыта, тем раньше это явление наступает. Вышеописанное явление, о котором пока можно констатировать, как о факте, требует дальнейших исследований в более строгих условиях. Несомненно то, что и своеобразная реакция имеет свой индукционный период и сопряжена с моментами крекинга¹.

Экспериментальная часть²

Для опыта был взят тетралин фирмы Schuchardt со следующей характеристикой:

$$d_{\frac{20}{4}} 0,9745; n_D^{20} 1,5436$$

Разгонка в обычных условиях из колбы Вюрца показала:

	первая капля 200°	
1.	200 — 203°	5,5%
2.	203 — 207°	83%
3.	207 — 210°	8,5%
4.	остаток и потери 30%	

¹ Более подробный анализ данному явлению на примере антрацена будет дан в другом месте.

² Опыты в автоклавах проводились ассистентом В. Можсеенко.

Моногидратом серной кислоты исходный тетралин поглощается полностью; при замораживании от 0° до -18° выпадения кристаллов не наблюдалось.

Опыты проводились в двухлитровом качающемся автоклаве фирмы „Andreas Hofer“, в который и загружался тетралин порциями по 150 г. Температура замерялась медно-константановой термопарой; обогрев газовый. Условия опытов: загрузка 150 г катализатор MoS_2 — 5%, предварительный нагрев — 1 час, продолжительность опыта — 2 часа.

Температура для опыта 1 430—440° и для других 460—470°. Из данных опытов (см. табл. 3) следует, что с уменьшением

Таблица 3

№№ опытов	Температура опытов	Давление H_2 . Начальн., конечн.	Давление H_2 , оперативное	Выход бергинизата в % к загрузке	Уд. вес бергинизат. $d \frac{20}{4}$	Анализ реакционных газов в объем. %/о						Примечание
						CO_2	CO	Таж. угл.	O_2	H_2	$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	
1	430—440°	120/100	286—275	98	0,9308	0	0	0	0,8	96,2	1	Исходный тетралин был 98% чист.
2	460—470°	120/89	292—255	80	0,8688	0	0	0	1	68,2	25,8	
3	460—470°	90/73	230—215	88	0,9190	0	0	0	0,9	84,2	12	
4	460—470°	70/63	190—178	89	0,9376	0	0	0	1,1	76,4	19,8	

начального давления водорода, при одной и той же температуре 460—470°, увеличиваются общие выходы, удельные веса и коэффициенты преломлений, как всего бергинизата, так и отдельных фракций. То же самое можно заметить при понижении температуры до 430—440°, с применением одних и тех же давлений.

Понижение температуры сказалось в резком увеличении общего выхода до 98% вместо 80% в опыте 2. Разнообразие бергинизатов в одинаковых условиях из колбы Вюрца при температуре 430—440° (см. табл. 4.) на значительную близость констант соответствующих фракций опытов 1 и 2, а также опытов 3 и 4. Дестиллята, выкипающего до 165°, больше всего образовано в опыте 2 — 54%.

Количества первых фракций служат указанием на степень имевшего места крекинга. С понижением начального давления водорода количество этих фракций падает до 25%—23% (опыты 3 и 4), а с понижением температуры до 430—440° до 10%. Следовательно, с понижением температуры, процесс сопровождается очень незначительным крекингом, о чем также свидетельствует и анализ реакционных газов. Реакционные газы

№ опыта	Фр. до 165°			Фр. 165—195°			Фр. 195—203°			Фр. 203—207°		
	% к выходу	$\frac{20}{d} \frac{4}{4}$	n_D^{20}	% к выходу	$\frac{20}{d} \frac{4}{4}$	n_D^{20}	% к выходу	$\frac{20}{d} \frac{4}{4}$	n_D^{20}	% к выходу	$\frac{20}{d} \frac{4}{4}$	n_D^{20}
1	4	0,8751	1,4910	30,5	0,9098	1,5102	44,4	0,9402	1,5290	13,1	0,9638	1,5451
2	54	0,8334	1,4730	30,9	0,9060	1,5053	7,1	0,9379	1,5270	2	—	1,5375
3	25,4	0,8586	1,4814	34,2	0,9189	1,5202	20,6	0,9507	1,5347	9	0,9750	1,5520
4	23,4	0,8762	1,5010	30	0,9283	1,5230	16	0,9608	1,5510	14,3	—	—

опыте 1 состоят почти из чистого водорода, в то время как в опыте 2 процент водорода снижается до 68%. Выхода фракций 165—195°, примерно, одинаковы для всех опытов и колеблются в пределах 30%—34%. В противовес выходам первых фракций, в последующих фракциях 195—203°, 203—207°, а также и в остатках выше 207° наблюдается обратная картина, т. е. увеличение выходов при снижении давления и температуры. При охлаждении фракций от 0 до —15° (см. табл. 5) оказалось, что ни в одной из фракций опытов 1 и 2 выпадения кристаллов нафталина не замечалось. В опыте 3, начиная с фракции 195—203°, а в опыте 4, за исключением только первой, выпадают значительные количества нафталина. Остатки выше 207° застывают даже при комнатной температуре. Данная таблица лишней раз подчеркивает о роли давления водорода, со снижением которого не может быть предотвращена реакция дегидрирования тетралина при температуре 460—470°.

Исследование продуктов

Главное внимание при исследовании бергинизатов было обращено на фракции 165—195° и 195—203°, предполагая, что в этих фракциях сосредоточены декалин и продукты его изомеризации. Исходя из этого, нафтеновая часть этих фракций и принималась за декалин. Последний определялся приближенно соответствующей обработкой этих фракций моногидратом серной кислоты и пересчитывался на общий выход.

ОТНОШЕНИЕ ФРАКЦИЙ К ЗАМОРАЖИВАНИЮ

№ оп.	Фр. до 165°			Фр. 165-195°			Фр. 195-203°				Фр. 203-207°			ост. выше 207°				
	8	3	1	8	3	1	8	3	1	1	+20	8	3	1	+20	8	3	1
1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Примечание к таблице: + выпадение крист. осадка (нафталина)
- невыпадение крист. осадка (нафталина)

Первая фракция (до 165°) представляла собой смесь однократных ароматических и нафтеновых углеводородов. Нафтеновая часть этих фракций, от опыта к опыту, растет с повышением начального давления водорода (см. табл. 6). Если в опыте 4 насыщенных углеводородов 10% (объема), то в опыте 2 этот процент доходит до 50%.

№№ опытов	1	2	3
Количество декалина (в объеме) %/о к выходу	24	11	2
Количество нафтенов в %/о (объемн.) во фрак. до 165°	—	50	25
Количество во фр. 165-195°	31	33	11
„ „ 195-203°	25	23	0
„ „ 203-207°	следи	—	0

Нафтеновая часть этой фракции могла образоваться не только за счет гидрирования продуктов расщепления тетралина, но и в значительной степени за счет распада самого декалина. Вопреки воззрению японских авторов Огава и Иокота¹, Е. Проклоп² считает, что декалин менее устойчив, против химического воздействия, чем тетралин.

Часть фракции (20 г) после обработки серной кислотой ($d = 1,84$) была промыта водой, щелочью, после чего была высушена над безводным хлористым кальцием и перегнана на металлическим натрием. Выделенный продукт, в количестве 10 г, выкипал в широких пределах, а в главной массе при 75-100° и имел $d_{20}^{20} 0,7605$ $n_D^{20} 1,4200$. Судя по расплывчатой температуре

¹ Bull. Chem. Soc. Japan, 5, 266-275 (1930).

² Сообщение автора.

туре кипения, уд. весу и по коэффициенту преломления, данный продукт можно считать за смесь однокольчатых нафтеновых углеводородов. Ароматическая часть этой же фракции, после сульфирования, выделяется в виде натриевых солей, путем высаливания раствором насыщенной поваренной соли. При окислении перманганатом при 95—100° в слабо щелочной среде, была получена бензойная кислота, которая, после двух кристаллизаций, имела температуру плавления 120—121°, подтверждающая, таким образом, наличие однозамещенных бензольных углеводородов в ароматической части фракции до 165°.

Фракция 203—207°. Низкие удельные веса и коэффициенты преломлений этих фракций первых двух опытов позволяют предполагать, что в этих фракциях, помимо тетралина, имеются и высшие гидриды нафталина. При дегидрировании с серой¹, при температуре 195—205°, и отгонке водяным паром продуктов дегидрирования, был получен нафталин, который, после одной кристаллизации из спирта, имел точку плавления 79—80°. Аналогичные фракции последних двух опытов состояли, главным образом, из тетралина и нафталина, последний выпадает при комнатной температуре. После одной кристаллизации из спирта продукт имел температуру плавления 79—80°. Жидкая часть после выделения нафталина (оп. 4) имела: $d_{\frac{20}{4}} 0,9730$ $n_D^{\infty} = 1,5428$ (близкие к тетралину).

Для накопления декалина и продуктов его изомеризации оп. 1 был повторен несколько раз и фракция, отобранная в пределах 165—203°, была подвергнута четырехкратной обработке серной кислотой с содержанием 7% SO₃. Непоглощенная кислотой часть была промыта водой, щелочью и вновь водой, после чего просушена безводным хлористым кальцием и разогнана пятишариковым дефлегматором над металлическим натрием.

Взято для разгонки 78 г $d_{\frac{20}{4}} 0,8584$, первая капля 130°.

№ фракции	Темп. кипения	г	$d_{\frac{20}{4}}$	n_D^{∞}	MR
1	130—150°	1,9	—	1,4140	—
2	150—160°	0,7	—	1,4340	—
3	160—165°	0,7	—	1,4380	—
4	165—170°	1,0	0,8208	1,4472	—
5	170—175°	2,1	0,8352	1,4525	44,66
6	175—180°	7,8	0,8472	1,4582	44,52
7	180—185°	40,0	0,8580	1,4640	—
8	185—186,5°	14,0	0,8645	1,4670	—
9	186,5—187,5°	4,5	0,8685	1,4689	—
10	Остат. выше 187,5° 3 г темно-бур. жидкости. Потеря—2,3 г				

¹ По Герценбергу, Braunkohle, 26, 526, 558 (1927).

Молекулярная рефракция. Вычислено для $C_{10}H_{18}$ $MR = 43,98$
Найдено $MR = 44,52$

Молекулярный вес (по Меуеру).

Навеска 0,0992 г вытеснила возд. над водой 18 $см^3$ (Т. 17,5°, 746 мм)

0,0714 г " " " " 12,6 $см^3$ (" " " ")

0,0896 г " " " " 16,2 $см^3$ (" " " ")

Для $C_{10}H_{18}$ вычислено $M = 138,14$

найдено 1) 136,7; 2) 140,5; 3) 137,15.

Анализ. Навеска 1) 0,1740 г, 0,5548 г CO_2 , 0,2016 г H_2O

2) 0,1562 г, 0,4966 г CO_2 , 0,1856 г H_2O

Вычислено $C_{10}H_{18}$ C — 86,87%; H — 13,13%

Найдено 1) C — 86,95%; H — 12,87%

2) C — 86,70%; H — 13,20%

Приведенные числа для фракций, кипящих ниже 185°, позволяют считать эти фракции за продукты изомеризации декалина. Значительные количества этих фракций говорят о том, что в условиях наших опытов преобладающая часть образовавшегося декалина претерпевает изомеризацию.

Для сравнения приводим константы фракции 5, полученной нами: темпер. кипения 170—175°; $d_{40}^{20} 0,8352$; $n_D^{20} 1,4525$; $MR = 44,6$

константами, найденными Н. Д. Зелинским (l. c.) для фракций 35—175°, которая после дегидрирования над палладинированным углем и обработки серной кислотой выкипала в пределах:

173—176° и имела $d_{40}^{19} 0,8316$; $n_D^{19} 1,4529$.

Выводы¹.

Тетралин, при 430—440° и начальном давлении водорода 120 атм. в присутствии катализатора MoS_2 , гидрируется до декалина.

Образовавшийся декалин представляет *trans* форму и в значительной части изомеризуется, в условиях опыта, в нижекипящие углеводороды, с более низкими константами в сравнении с декалином, но с идентичным элементарным составом и молекулярным весом. С повышением температуры до 460—470° количества „декалина“ значительно понижаются, а при снижении начального давления до 70 атм. при 460—470° реакция „тетралин → декалин“ практически немыслима.

В заключение приношу свою благодарность В. Моисеенко, помогавшей мне в экспериментальной части.

Надійшло до редакції
16/VI 1933 р.

¹ К моменту, когда экспериментальная часть этой работы была закончена, вышла в печати (Fuel in science and Practice) т. XII, № 3 (1933 г.) работа С. Галя: „Гидрогенизационный крекинг нафталина“, где автор, изучая механизм гидрирования нафталина, приводит результаты, совпадающие в некоторой степени с нашими.

DIE ISOMERISATION DES DEKALINS

V. N. Chadzhinov

Tetralin wird bei 430—440° und einem Anfangsdruck des Wasserstoffes von 120 Atm., im Beisein des Katalysators MoS_2 , zu Dekalin hydriert.

Das so erhaltene Dekalin stellt eine Transformation dar und isomerisiert zum grossen Teil, in den Versuchsbedingungen, zu niedrigstem Kohlewasserstoff, mit niedrigeren Konstanten als das Dekalin, aber von identischer elementarer Zusammensetzung und gleichem Molekulargewicht. Bei Erhöhung der Temperatur bis zu 460—470° verringert sich die Menge des Dekalins bedeutend, und bei Verringerung des Anfangsdruckes bis zu 70 Atm., bei 460—470° ist es praktisch unmöglich die Reaktion Tetralin—Dekalin durchzuführen.

ПОЛУЧЕНИЕ АНИЛИНА И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ КОНТАКТНЫМ ПУТЕМ

Ш и п о в

Получение анилина в технике обычным путем из бензола протекает в 2 реакции, т. е. сначала получают нитро- или хлорпроизводное бензола, которое затем переводят в амин. При получении же аминов нафталина через оксипроизводное придется проводить через 3 реакции (нафталин-нафталинсульфокислота—нафтол), получая амин только как конечный продукт третьей реакции. Таким образом вопрос получения анилина в одну реакцию непосредственно из бензола является весьма заманчивым не только с точки зрения теоретической, но и технической.

Существующие и вполне разработанные в нашей технике методы получения анилина заключаются в восстановлении нитробензола в анилин при помощи железа и соляной кислоты. Указанный способ получения анилина является громоздким и сложным процессом. Западная техника для удешевления и упрощения процесса получения анилина применила метод электролитического восстановления нитробензола в анилин¹, что является только частичным разрешением вопроса, т. к. по этому методу анилин получается из нитробензола.

Указанный способ получения анилина в нашей технике пока не применяется, также как и метод каталитического восстановления водородом по Сабатье и Сандерену, вследствие присущих им недостатков.

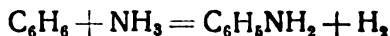
Имеющиеся литературные и технические данные о получении анилина через хлорбензол² хотя и выставляют этот метод, как весьма заманчивый и интересный, но получение хлорбензола в технике, являющееся простым процессом, связано с низкими выходами хлорбензола и неизбежным получением полихлоридов бензола. Применение указанного метода, весьма простого с точки зрения теоретической и изящного по реакции ($C_6H_5Cl + NH_3 = C_6H_5NH_2HCl$), несомненно получит свое большое распространение при удачном разрешении вопроса получения хлорбензола без полихлоридов или с малым выходом последних.

¹ См. Г. П. 118924; 117007; 130742; 131404.

² См. Г. П. 204951.

Из всего вышеуказанного видно, что вопрос получения анилина контактным путем имеет не только теоретический интерес, но и практическое значение в отношении упрощения и следовательно ускорения процесса.

Теоретически получение анилина из бензола и аммиака протекает по следующей формуле:



Впервые анилин контактным способом по указанной реакции был получен Maueг и. Tapzen'ом, при чем ими доказывается, что анилин в данном случае получается с хорошим выходом¹. Впоследствии Wibaut в своей работе доказывал, что получение анилина при помощи катализаторов происходит в очень незначительном количестве.

Необходимо указать, что Wibaut в своей работе производил определение анилина при помощи ацетанилида следующим путем.

После пропускания смеси паров бензола и аммиака через трубку, реакционная смесь взбалтывалась со слабой серной кислотой, затем, после отделения бензола, водный слой подщелачивался и уже из водного раствора выделялся ацетанилид. В своей работе я принял метод определения анилина при помощи азотистокислого натрия, т. к. известно, что диазотирование анилина проходит почти количественно и почти всегда употребляется, как аналитический метод в технике. Указанный метод является общепринятым в технике², вполне доступным и достаточно разработанным, как аналитический метод.

Просматривая таблицу опытов Wibaut, можно заметить, что наилучшие из опытов проходят при применении металлических катализаторов.

Это обстоятельство натолкнуло на мысль попробовать получение анилина при помощи других металлов и их окислов. При производстве опытов получения анилина при помощи металлических окислов при первом же опыте с окисью кобальта получились совершенно неожиданные результаты, которые заставили пересмотреть весь ход реакции под другим углом зрения.

Оказалось, что после опытов на пемзе была не окись кобальта, а металлический кобальт. Предполагая в данном случае восстановление окиси за счет водорода *in status nascendi*, был сделан повторный опыт уже с металлическим кобальтом и, как видно из опытов³, выход при применении металлического катализатора сразу резко понизился.

Указанное обстоятельство дало повод рассматривать эту реакцию не как каталитическую, в силу чего решено было взять окись с большим содержанием кислорода, и в качестве таковой

¹ Ber., 50, 541.

² См. Ворожцов, „Ступени синтеза красителей“.

³ См. экспериментальную часть работы.

была выбрана окись железа (Fe_2O_3). Такой выбор был сделан не случайно, а в силу того, что окись железа является наиболее богатой в отношении кислорода (см. таблицу) и отличается своею активностью.

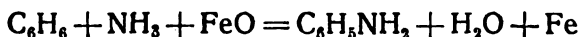
Состав окиси кислорода в %

Закись железа FeO	22,20%
Окись Fe_2O_3	30%
Закись окись железа Fe_3O_4	27,60%

Проведенные опыты подтвердили, что контактное получение анилина идет по следующей схеме:



и окись железа участвует в реакции. Доказательством этого было наличие воды в приемных сосудах и ярко выраженное изменение контакта после реакции. В то время как до пропускания паров бензола и аммиака через контакт последний представлял собою массу темно-красного цвета, после реакции масса была темно-серого цвета и в некоторых местах можно было рассмотреть под лупой металлические точки. Таким образом видно, что реакция не останавливается на вышеприведенной схеме (I), а идет и дальше по следующей формуле:



Все вышесказанное вполне подтверждает приведенное соображение о некаталитичности данного процесса, и подтверждает приведенное соображение о том, что в данном случае контакт участвует в реакции.

На основании вышеуказанного теоретического разбора реакции и предварительных опытов был сконструирован лабораторный прибор¹ для контактного получения анилина и были проделаны опыты, но, к сожалению, эта работа не была доведена до конца в том масштабе, в каком она предполагалась.

Экспериментальная часть

Опыты с кобальтовым контактом. Кобальтовый контакт готовился пропитыванием пемзы азотнокислым кобальтом. Для опыта было взято 22 г пемзы, при чем отбирались кусочки диаметром 3—3,5 мм. На указанное количество осаждено 7,1 г азотнокислого кобальта. Контакт загружался в трубку $\varnothing = 12$ мм из тугоплавкого стекла. Конец трубки был загнут, как указано на рисунке. На концах контакта ставились узкие пробки из волокнистого азбеста. Контакт прокаливался при

¹ Подробное описание см. в экспериментальной части.

температуре 650—700° при продувании воздуха до полного удаления окислов азота. Проверка на полное удаление производилась с иод-крахмальной бумажкой. Прокаливание продолжалось 2,5—3 часа. После приготовления катализатора к одному концу трубки присоединялась колба Вюрца с бензолом, отводная трубка которой была изогнута, как указано на рисунке (рис. 1). В последующих опытах работа велась с колбой Клайзена, и измерение температуры смеси велось в паре.

Бензол нагревался на водяной бане до 55—60°.

К загнутому концу трубки присоединялся винтовой холодильник, охлаждаемый водой.

Приемная колба охлаждалась льдом и имела в пробке отвод к двум поглотителям с серной кислотой. Второй поглотитель соединялся с водоструйным насосом для создания небольшого

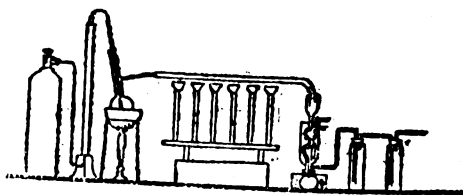


Рис. 1.

разряжения (3—5 мм водяного столба) в системе. В первоначальных опытах нагревание трубки велось газовыми горелками по всей длине контакта².

Измерение температуры велось термометром, лежащим рядом с трубкой. Пропускание газовой аммиачно-бензольной

смеси велось после заполнения всей системы аммиаком при температуре 565—580°. Для опытов бралось 25 см³ бензола. Скорость аммиака 6,5 л в час.

После опыта в приемной колбочке на дне обнаружен 1 см³ жидкости желтовато-бурого цвета, не смешивающейся с верхним слоем. При прибавлении 1/2 н серной кислоты, нижний слой полностью растворился в серной кислоте. Выделение анилина происходило при прибавлении вышеупомянутой кислоты, и до полноты вся смесь встряхивалась в делительной воронке. Титрованием определено 0,211 г анилина, что соответствует взятого количества бензола выходу в 0,81%.

Баланс опыта получения анилина с контактом CoO.

Взято бензола	25 см ³ — 21,85 г
Получено: бензола обратно	13 см ³ — 11,36 г
водной жидкости	1 „ — 1 „
анилина	0,2 „ — 0,211 „
остатка в перегон. колбе	2,3 „ — 2,01 „
разность	9,7 „ — 8,48 „

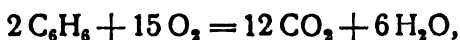
25 см³ — 100%

¹ Для опытов употреблялся бензол Kalbaum pro anal.

² Длина контакта обычно была 15—18 см.

Считая, что все количество бензола, указанное в разности, шло на реакцию получения анилина, получаем выход от прогировавшего бензола 2,06%. В виду того, что контакт после ыта изменил свой первоначальный вид, имевшийся до опыта, восстановление контакта до первоначального состояния производилось продувкой сухого воздуха, свободного от углекислоты, при температуре 650—700°. При этом для определения изменения состояния контакта и аклюдированных веществ, газы авливались и анализировались на содержание углекислоты. Анализ дрекселя с раствором Ва(ОН)₂ показал, что в трубке оло 0,0091 г СО₂.

Считая, что углекислота в данном случае могла получиться шь от разложения бензола по формуле:



лучаем количество разложившегося бензола равным 0,0027 г¹. силу того, что последующие опыты с контактом из окиси юбальта существенных результатов по выходу не дали, даль- ящая работа велась с контактом из окиси железа.

Опыты с железным контактом. Железный контакт риготовлялся осаждением гидроокиси железа (Fe(OH)₃) на емзе и азбестовом волокне, которая при прокаливании пре- ащалась в окись железа (Fe₂O₃). Для приготовления контакта риготовлялся 0,5% раствор хлорного железа, и необходимое оличество пемзы и волокнистого азбеста погружалось в этот аствор. Затем раствор вместе с пемзой нагревался до кипения, при легком кипячении прибавлялся водный аммиак. Благо- аря этому на пемзе равномерно оседала окись железа. Затем емза отфильтровывалась, промывалась несколько раз горячей одой для отмывки от могущего остаться в пемзе хлористого ммония. Промытый контакт высушивался до постоянного веса сушильном шкафу при температуре 120—140° и загружался реакционную трубку из тугоплавкого стекла. На концах слоя тавились слабые пробки из волокнистого азбеста, также про- итанного гидроокисью железа. Приготовленная трубка под- ергалась прокаливанию с постепенным доведением темпера- уры до 650—680°. При прокаливании продувался горячий су- ой воздух, предварительно тщательно освобожденный от угле- ислоты.

Приготовленная вышеописанным методом трубка с контак- ом загружалась в прибор для получения анилина. Последний, ак и в первых опытах, состоял из бомбы с аммиаком, соеди- енной с ротаметром, колбы Клайзена с трубкой для подвода ммиака и термометром (колба нагревалась на водяной бане), рубки с контактом, обогреваемой горелкой, холодильника

¹ Ввиду незначительности количества разложившегося бензола, поправка на о количество в баланс не введена.

с приемником для бензола и анилина, промывалки Дрекслера с соляровым маслом для улавливания остатков бензола и сканок Тищенко для поглощения избыточного аммиака. Вся система соединялась с водоструйным насосом для создания небольшого вакуума в системе (рис. 2).

Так как при предыдущих опытах было замечено, что нагревание контакта по всей длине ведет к понижению выхода анилина, при опытах с железным контактом было предпринято изменение в отношении сужения зоны обогрева. Для указанной цели печь для обогрева сделана была подвижной, и контакт обогревался лишь на протяжении 4—5 см при общей длине контакта в 30 см. Во избежание конденсации паров после реакции при положении обогревательной печи в начале опыта трубка за контактом обогревалась таким образом, что температура в трубке держалась в пределах 110—120°. В середине и конце опыта нагревание производилось как передней части трубки, т. е. до контакта, так и за контактом. Температура паров бензола 45—55°. Температура печи 520—610°.

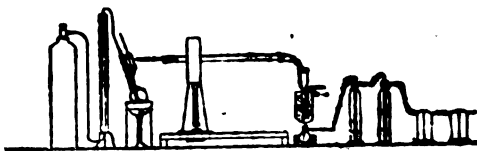


Рис. 2.

Средняя температура 560°C. Для опыта взято 25 см³ бензола.

После опыта в приемнике жидкость оказалась мутной и при дальнейшем стоянии разделилась на два слоя. Реакция нижнего слоя—щелочная. Соляровое масло из промывалки Дрекслера переводилось в колбу и пропаривалось водяным паром. Водные погоны собирались вместе, подкислялись $\frac{1}{2}$ и серной кислотой. Анилин определялся диазотированием.

Титрованием определено 0,4 г анилина, что соответствует выходу 1,535% от взятого бензола.

Баланс опыта получения анилина с контактом Fe₂O₃.

Взято бензола 25 см³ — 21,85 г.

Получено: бензола обратно . . 16,8 „ — 14,68 г — 58,72%.

водной жидкости . . 0,5 „ — 0,5 „ — 2%.

анилина 0,4 „ — 0,41 „ — 1,6%.

остатка в перегон.

колбе — — —

разность бензола . . 8,2 „ — 7,16 „ — 32,8%.

Таким образом, считая что все количество, указанное в разности, пошло на реакцию получения анилина, получаем выход от прореагировавшего бензола 4,8%.

Контакт после опыта имел стально-серый вид вместо первоначального вишнево-красного. В некоторых местах были заметны под лупой точки с ярко-металлическим блеском. В другом опыте с железным контактом, проведенном в тех же условиях

Взято бензола	Скорость л/час	Т° бани	Контакт	Темп. печи			Получено:			Получено анилина			
				Начал.	Мак. см.	Сред.	Бен-зола	Воды	Общее	Прод. опыта в часах	г	% от всего бензола	% от разности
25	6,5—10	55	Co ₂ O ₃	547°	580°	565°	13	1	14,5	3	0,2	0,81	2,06
25	12	55	CoO	450°	500°	470°	14,6	0,6	15,3	1,5	0	0	0 ¹
25	9—10	62	Co	520°	570°	550°	14,5	—	14,5	2,5	0	0	0 ¹
25	10	45—55	Fe ₂ O ₃	520°	610°	560°	16,8	0,5	17,5	3	0,4	1,535	4,8
25	6—8	55—60	Fe ₂ O ₃	590°	620°	580°	18,7	7,6	26,3	3,5	0,49	1,74	5,66
25	9—10	55—62	FeO и Fe	550°	570°	560°	18	муть	18	2,5	0,002	0,0081	0,288 ²

Примечание: 1. Для опыта употреблялся контакт от первого опыта. 2. Контакт от предыдущего опыта, во время опыта добавлялся воздух.

как и вышеописанный, но с изменением в отношении скорости и температуры, получено 0,49 г анилина, что составляет выход от взятого бензола 1,74%.

Температура печи в указанном опыте 590—620°. Скорость аммиака 6—8 л в час. Температура паров бензола 55—60°.

Баланс опыта

Взято бензола . . . 27 см³— 23,6 г.

Получено:

бензола обратно 18,7 см³—16,34 г
 водной жидкости 7,6 — 7,6
 анилина 0,47 — 0,49
 разность 8,3 — 7,25

Выход от разности, считая таковую, как прореагированный бензол, 5,66%. Изменения контакта такие же, как и в предыдущих опытах. Результаты всех опытов по получению анилина контактными путем представлены в таблице. (См. таблицу).

Выводы

Из проведенных опытов видно:

- 1) получение контактным путем анилина возможно и идет с заметным выходом;
- 2) процесс получения анилина контактным путем не является каталитическим процессом¹.

¹ Такое заключение сделано на основании существующего воззрения русских химиков, согласно которого катализатор не вступает в реакцию, а лишь способствует таковой.

Высказанное предположение о том, что при повышении давления эта реакция должна идти с большим выходом, основано на том, что при опытах, в отсутствии вакуума реакция проходила более интенсивно.

Надійшло до редакції

19/VI 1933 р.

DIE HERSTELLUNG VON ANILIN UND AROMATISCHER AMINE DURCH KONTAKTVERFAHREN.

Shipov.

Aus den ausgeführten Versuchen ist ersichtlich, dass:

1. die Herstellung von Anilin durch Kontaktverfahren möglich ist und eine erhebliche Produktionsmenge dabei erzielt wird;

2. der Herstellungsprozess des Anilins durch Kontaktverfahren nicht als ein katalytischer Prozess anzusehen ist (diese Schlussfolgerung ist auf Grund der bei russischen Chemikern herrschenden Ansicht aufgebaut, dass ein Katalysator nicht selbst in den Reaktionsprozess eintritt, sondern denselben nur beschleunigt).

Die ausgesprochene Voraussetzung, dass bei erhöhtem Druck diese Reaktion mit vergrößerter Produktionsmenge vor sich gehen müsse, begründet sich darauf, dass während der Versuche beobachtet wurde, dass ohne Vacuum die Reaktion einen intensiveren Verlauf nahm.

УКРАЇНСЬКИЙ ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНА ЧАСТИНА

том VIII

1933 рік

Кн. 3—4

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД АМАЛЬГАМИ НАТРІЮ¹

А. С. Фокін і М. А. Рабінovich

з електро-хімічної лабораторії Українського інституту прикладної фізико-хімії)

Амальгами лужних металів, з них і амальгами натрію, дуже швидко розкладаються водою.

На заводських уставах для електролізу кухонної солі з ртутним катодом розклад амальгами прискорюється завдяки металічному контакту, що створюється між поверхнею амальгами із азотом або іншим металом, зануреним у розчин. В цих умовах створюється гальванічний елемент, який прискорює процес: на поверхні ртуті розчиняється натрій, а водень виділяється на металі.

Такий контакт створюють по-різному.

В установі Сольвея в амальгаму вставляють залізні ґратниці: стани Кастнера-Кельнера збудовані так, що амальгама становить проміжний електрод між вугляним анодом і залізним катодом, або ж, коли струм через камеру розкладу не проходить, — амальгама мідним проводом замикається накоотко із залізним електродом; в уставах Відельмана розклад прискорюється, завдяки контакту амальгами з вугляними бо графітовими стрижнями.

Проте, прискорення, що його досягається таким способом, ослаблюється із зростанням концентрації луку, і при великій його концентрації виникає загроза, що ртуть, яка повертається розкладника в електролізер, може містити помітні кількості ерозованої амальгами. Через це в електролізері, утворювався б занадто концентрована амальгама і виділювався б водень, ебто менше використовувався б струм та були б вибухи у зв'язку появою недопустимих кількостей водню в хлорі.

¹ Роботи щодо каталічного розкладу амальгами виконано 1927—29 р.р. науково-дослідній кафедрі хімії Київського політехнічного інституту. Через те, що завершено роботи з натрій-гідросульфідом, ми вважаємо за доцільне публікувати їх тепер, щоб зберегти цілість нашої серії дослідів, присвячених електролізу кухонної солі з ртутним катодом.

Тому практика ртутних устав обмежує концентрацію в цій границі, яка за літературними даними до недавнього часу перевищувала 350 г NaOH у л.

Проте, дуже привабливо перейти через установлену границю й добути міцніші розчини лугу. Це дозволило б набагато більше використати одну із серйозних переваг ртутних устав порівняно з іншими уставами, для промислового електролізу кухонної солі.

Але здійснення такого завдання потребує нових умов: треба зуміти повести досить швидко розклад амальгами натрієм міцним лугом.

На спробі легко переконатися, що розчин лугу у великій концентрації (наприклад 450 г NaOH у л) зовсім не діє на амальгаму. Під концентрованим лугом амальгама може як завгодно довго зберігатися, не виявляючи навіть слідів розкладу; концентрований луг не реагує з амальгамою так само, як зовсім інші ферментні вуглеводні, наприклад, бензол, толуол та інші.

Очевидно, щоб спричинити та прискорити процес у таких умовах, потрібні дуже інтенсивні каталізатори.

У літературі нема дослідів, приділених реакції розкладу амальгам лужних металів міцним лугом. Але дуже цікава для нас невелика праця Мюллера й Ріделя¹, в якій зібрано деякі дані про каталітичну дію ряду металів і сполук на процес розкладу амальгами натрію водою.

Для своїх спроб автори брали 80 г амальгами із вмістом 0,2% натрію; розклад проваджено водою (у колбі з перемішувальною валкою) при наявності невеликого куска каталізатора і в певні проміжки часу відзначувано кількість виділеного водню.

Подаємо із цитованої праці таблицю (див. стор. 357). У таблиці *K* позначає каталізатори, *E* — час, що ішов на повний розклад амальгами у третій графі подано дані середньої швидкості розкладу, цебто середнє число *см*³ газу, що виділився в одну лінію між двома сусідніми відліками, залежно від часу, що минув від початку спроби.

Ми бачимо, що деякі ферростопи, особливо FeMo, FeSi, FeNi виявляють чудову каталітичну дію. Автори в зв'язку із зробленими спостереженнями думають, що каталітичну дію цих металів можна приписати розкладові оксидної плівки металів у лугу і після чого відновлений метал в стані великої дисперсії з'являється на поверхні амальгами. Вони при цьому відзначають, що, очевидно, вже дуже незначні кількості металів спричиняють інтенсивний розклад.

Треба відзначити велику цінність спроб Мюллера й Ріделя, які вперше зіставили каталітичну дію ряду речовин на реакцію розкладу амальгами натрію. Звернімо також увагу на встановлений авторами факт майже цілковитого браку або

¹ Zt. f. Elekt., 26, 104 (1920).

Таблиця 1

К	Е	Ш	Хвилини від початку							Примітка
			1	2	3	4	5	—	—	
5 HCl	4	хвил.	25,5	24,6	21,0	0,6	—	—	—	
Меромолібден . .	8	"	2	4	5	6	7	8	—	Не амальгамується
Меромолібд. інш. походження . .	10	"	16,9	14,5	6,4	1,9	0,5	0,3	—	Не амальгамується
Чавун	36	"	1	2	3	5	7	8	10	Частково змочується
Идпал. чавун . .	5	"	22,0	13,5	8,7	7,6	4,2	1,8	0,6	Змочується живим сріблом
Валізо-карбід . .	90	"	2	8	14	21	30	33	36	Змочується живим сріблом
Феросиліцій . . .	21	"	2,8	2,5	2,6	1,6	1,4	1,2	0,8	Не амальгамується
Силіцій	4	"	5	20	30	40	104	190	330	Не амальгамується
Ферованадій . . .	16	"	0,4	0,1	0,1	0,05	0,05	0,03	0,01	Не амальгамується
Феровольфрам . .	26	"	3	9	15	30	47	60	90	Не амальгамується
Хром	16	"	1,1	1,0	1,0	0,9	0,9	0,6	0,3	Частково змочується
Платинова бляха .	5	"	1	3	5	7	13	16	21	Амальгамується
Паладієва бляха .	—	"	6,9	6,0	5,8	4,6	3,4	1,8	0,3	Амальгамується
Ірідієва бляха . .	3	"	2	6	10	20	60	195	275	Амальгамується
Нікелева бляха . .	—	"	1,2	0,3	0,3	0,13	0,04	0,07	0,4	Амальгамується
Кобальтова бляха .	—	"	1	2	3	6	10	14	16	Не амальгамується
Манган	3	"	16,8	10,5	8,7	5,9	2,4	0,9	0,4	Не амальгамується
Танталова бляха .	23	"	1	2	3	6	10	14	16	Частково змочується
Графіт	—	"	12,5	4,6	3,6	1,8	1,6	0,9	0,6	Амальгамується
			1	4	8	12	14	—	—	Частково змочується
			9,7	8,2	5,1	1,8	0,5	—	—	Амальгамується
			3,2	0,2	0,2	0,03	0,1	0,07	0,01	Амальгамується
			Газ не виділяється							
			1	3	12	30	105	150	195	Амальгамується
			0,5	0,35	0,2	0,02	0,3	0,4	0,5	Амальгамується
			1	3	5	10	30	40	60	Амальгамується
			4,2	1,3	1,2	0,8	0,4	0,2	0,2	Амальгамується
			1	2	5	15	25	40	—	Амальгамується
			2,3	1,2	0,5	0,2	0,1	0,1	—	Не амальгамується
			1	15	30	45	75	120	—	Не амальгамується
			1,0	0,06	0,12	0,22	0,18	0,22	—	Не амальгамується
			1	2	5	10	14	18	23	Не амальгамується
			1,2	0,6	1,2	2,9	4,9	4,7	4,0	Не амальгамується
			Газ не виділяється							

ного послаблення каталітичних властивостей, коли амальгамується поверхня каталізатора. Мюллер і Рідель вивчали о каталізаторів у процесі розкладу амальгами натрію водою.

Ми ж, у зв'язку із поставленим завданням, мали провадити процес в умовах дії міцного лугу. Ми спинилися на концентрованій в 450 г NaOH в л.

Перші спроби проваджено так (див. рис. 1).

Відважену кількість амальгами з точно установленим вмістом натрію, наливали в пробірку 2 з тонким дном, яку вміщували в скляницю 1, місткістю 300 см³. У скляницю попередньо наливали 150 см³ розчину, що містить 450 г NaOH у л, змішаного з відваженою кількістю каталізаторів.

Скляницю щільно затикали каучуковою затичкою 3, через яку були пропущені: газовивідна трубка 4, стрижень з олівцем 5

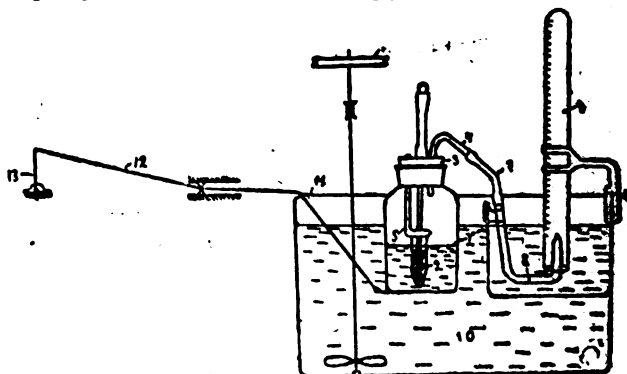


Рис. 1.

ним кільцем 5 для пробірки, і трубка, крізь яку проходив ртутний стрижень 6, злучений з нею щільно прилеглим каучуком.

Отже, скляниця сполучалася тільки з евідіометром за допомогою гнучкої каучукової трубки 7, з трубкою 8, яка веде до евідіометра з поділками до 0,05 см³.

Усю систему вміщувано в термостат 10, наповнений водою, температуру якого підтримувано (для спроб таблиця 3 при 25°C, для спроб таблиця 4 і 5 при 18°C) із змінами, не більшими за 0,3°C.

Прилад під час спроб похитувався мотором за допомогою рычага 11, шатуна 12 і кривошипа 13.

У момент початку спроби пробірка розбивалася стрижнем 6, амальгама виливалася в скляницю й одночасно роблено великі виділюваного водню. Кінець реакції визначався припиненням виділення газу.

Подаємо результати одної з перших серій спроб. Каталізатори брали не у формі зерен, а у вигляді дуже дрібної стружки і навіть у стані „редуктум“. Тільки чавун для порівняння взято у формі грубої стружки, щоб наблизити його поверхню до заводських умов, де його вживають у вигляді ґратниць, внаслідок чого поверхня яких невелика.

Кількість каталізатора завжди була 0,1 г.

Таблиця 2

Амальгама з концентр. 0,151% розчину в лузі 450 г у л. Температура 25°C

№ п/п	Назва каталізатора	Тривалість реакції	Приведений об'єм водню	Добуток реакції	Примітка
1	Ферум (ред.) і ванадій (ред.) . .	15 хв.	43,3 см ³	97,6%	в лузі
2	Фероманган (стоп)	27 "	43,1 "	97,6 "	у воді
3	Ферум-редуктум	33 "	42,5 "	93,7 "	в лузі
4	Фероманган (стоп)	32 "	43,2 "	95,5 "	" "
5	Вольфрам	39 "	42,9 "	99,1 "	" "
6	Феродиркон (стоп)	40 ¹ / ₂ "	43,7 "	99,4 "	" "
7	Ферум (ред.) і вольфрам	34 "	43,2 "	94,3 "	" "
8	Сірий ливарський чавун	58 "	42,7 "	52,8 "	у воді
9	" " " " " " " " " " " " " " " "	108 "	42,2 "	52,2 "	в лузі
10	Залізні опилки	30 "	42,8 "	58,3 "	" "
11	Ванадій-редуктум	21 "	43,6 "	98,8 "	" "

Ми бачимо, що в наших умовах при наявності чавуну амальгама розклалася тільки на 52,2%, тим часом як при наявності інших каталізаторів розклад удавалося доводити майже до кінця і за порівняно короткий час.

Наші спроби привели нас скоро до висновку, що поверхня каталізаторів у вищеваному нами процесі відіграє помітну роль так само, як це звичайно спостерігається для більшості каталітичних явищ.

Тому ми вирішили в дальших спробах створити більші порівняльні умови, уживаючи каталізаторів по змозі однакової міри подрібнення.

Цього ми досягали, відсіюючи дуже подрібнені каталізатори через сита з певною величиною дірочок. Для наших спроб ми брали порошки, які пройшли крізь сита з 900 дірочками на 1 см², але які не пройшли крізь сита з числом дірочок, що дорівнює 4900 на см².

Далі спроби проваджено в іншому приладі, який гарантував певніші умови спроби (див. рис. 2).

Прилад являв собою круглодонний скляний циліндр, місткістю на 150 см³, який вузьким горлом 2 злучався з резервуаром 3. До горла 2 була пришліфована порожня скляна затичка 4,

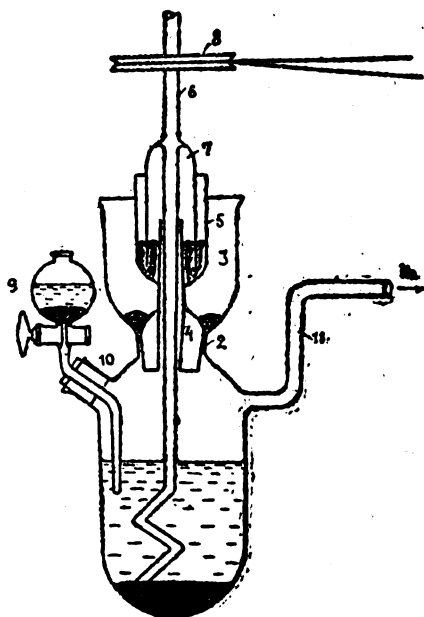


Рис. 2.

що злучається з резервуаром 5. Через затичку пропускали перемішувалку 6 з ковпаком 7. У 3 і 5 наливали ртуті і таким чином створювалася герметична закривка.

У тубус 10 за допомогою затички (яку заливали відповідною замазкою — піцелном) вставляли ліжку 9 з добре пришліфованим краном. Водень відводили в евідіометр через трубку 11.

До спроби у посудину 1 вводили відміряну кількість концентрованого лугу (450 г NaOH у л) і каталізатор — завжди 0,1 г.

Відважену кількість амальгам вносили у ліжку 9 і там вкривали шаром міцного лугу, щоб уберегти від оксидації та розкладу вологою. Прилад вміщували в термостат. Амальгаму з ліжки переводили в посудину 1, при чому в ліжці залишався луг. Перемішувалці надавали руху струмом від акумуляторної батареї і цим забезпечували сталість обертів.

У таблиці 3 зібрано результати серії спроб, проведених у нових умовах. Кількість амальгам (0,18% натрію) була 46—48 г, а лугу — 75 см³ (450 г NaOH у л), (див. табл. 3).

Вражає добра каталітична дія більшості зіставлених у таблиці каталізаторів, вона особливо велика для феромолібдену, феросиліцію, феротитану та нікелю. Важливо відзначити, що в стані великого подрібнення виявилась порівняно великою навіть каталітична здатність чавуну.

Таблиця 3

Каталізатор	Температура газу	Барометричний тиск	Загальна тривалість	Об'єм водню		Наважка амальгам	Добуток
				Спостережен.	Привед.		
	16,5 ⁰	755	—	47,5	42,9	48,71	100%
Феромолібден (40 ⁰ /о) . . .	20,0 ⁰	748	8 хв.	43,7	39,01	48,33	93%
Феросиліцій (72 ⁰ /о)	20,0 ⁰	748	14 "	41,7	37,47	44,95	96%
Нікель	20,0 ⁰	749	16 "	43,9	39,21	46,71	96,3%
Феротитан (6—8 ⁰ /о)	18 ⁰	748	18 "	41,1	36,71	45,34	92,3%
Сирій ливар. чавун	17 ⁰	750	19 "	46,7	42,5	51,00	93,7%
Феро-бор (20 ⁰ /о)	20 ⁰	748	30 "	41,7	37,47	44,94	95,0%
Фероманган (70 ⁰ /о)	16,5 ⁰	755	31 "	42,1	38,2	47,43	91,0%
Ферум-редукт. I вольфрам.	18,5 ⁰	748	27 "	41,8	37,51	45,96	92,7%
Фероциркон (56 ⁰ /о)	17,5 ⁰	750	33 "	41,2	37,17	46,71	90,8%
Вольфрам	18,5 ⁰	748	37 "	42,1	37,6	45,35	92,7%
Ферохром (80 ⁰ /о)	20 ⁰	749	42 "	43,4	39,15	49,23	—
Ферум-редуктум	18,5 ⁰	748	46 "	40,8	36,51	44,43	93,5%
Феровольфрам	20 ⁰	748	бл. 20 хв.	43,7	39,01	48,43	98%
Манган	16,5 ⁰	755	136 хв.	39,7	35,5	43,96	91,7%
Хром	20 ⁰	753	години	—	—	52,02	—

У зв'язку з поданими спробами важливо відзначити, що й індивідуальні особливості каталізаторів виступають дуже різко, якщо порівняти швидкість розкладу в різний час від початку реакції. На рис. 3 подано криві перебігу процесу в часі. По осі абсцис нанесено час від початку, по ординатах — число $см^3$ водню, виділеного за час від початку спроби.

Ми, наприклад, бачимо, що процес розкладу при наявності феромолібдену, феромангану, феротитану й феробору спочатку відбувається з практично однаковою швидкістю (протягом перших двох хвилин розкладається $\frac{1}{3}$), а потім швидкість розкладу, залежно від каталізатора, дуже розходиться, отже виявляється, що проба при наявності феромангану триває в 4 рази довше,

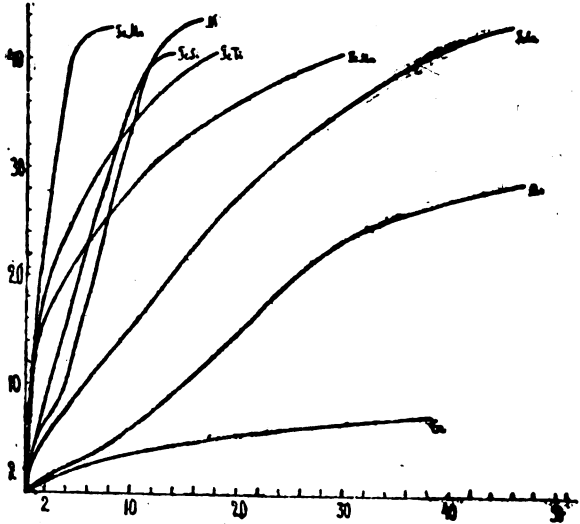


Рис. 3.

аніж у випадку феромолібдену. Наприклад, нікель і феросиліцій на початку реакції виявляють меншу каталітичну дію, ніж фероманган і феробор, але випереджають їх на кінець реакції настільки, що повний розклад закінчується вдвоє швидше.

Індивідуальна природа каталізаторів виступає дуже виразно і ми вважали за дуже істотне для свого дослідження в'яснити, як каталізатори впливають один на одного, коли їх уживають разом. Для цього поставлено ряд спроб. Загальна кількість каталізаторів була така сама, як і в попередніх спробах. Подаємо другі серії спроб (див. таблицю 4).

Таблиця 4

№№	Каталізатор	Вага каталізатора	Тривалість реакції	Добуток
----	-------------	-------------------	--------------------	---------

Серія 1

1	Вольфрам	0, 1 г	37 хв.	92,7%
2	Ферум-редуктум	0, 1 .	46 .	93,5 .
3	{ Вольфрам	{ 0,05 .	27 .	92,7 .
	{ Ферум-редуктум	{ 0,05 .		

№№	Каталізатор	Вага ката- лізатора	Тривалість реакції	Добуток
Серія 2				
1	Ферум-редуктум	0, 1 г	33 .	93,3%
2	Ванадій ¹	0, 1 „	21 „	98,8 „
3	{ Ферум-редуктум	0,05 „	18 .	97,6 .
	{ Ванадій	0,05 „		

Швидкість реакції при наявності комбінованих каталізаторів була більша, аніж для кожного з компонентів окремо.

В зв'язку з цим цікаво відзначити велику каталітичну дію високопроцентних феростопів (хрому й мангану) порівняно з чистими металами. Тим часом як реакція при наявності мангану тривала 176 хвилин і для хрому — багато годин, відповідні числа для стопів були: 31 хвилина для феромангану і 42 хвилини для ферохрому.

Ми зробили цікаве спостереження, застосовуючи, як каталізатори, деякі розчинні солі й вивчаючи їх у комбінаціях.

Ванадійні солі, додані у вигляді розчину, добре прискорюють процес. Але ще більшого ефекту ми достигали, додаючи їх разом з відновниками. Наприклад, жовта кров'яна сіль сама не виявляє жодної каталітичної дії, але значно підвищує каталітичну здатність ванадійних солей. Цікаво, що при цьому зовсім не байдуже, в якій послідовності і в яких умовах солі змішуються. Це видно із спроб, які подано на таблиці 5. У першій серії спочатку до лугу вливали розчин VOSO_4 (блакитного кольору) швидко і не мішаючи.

У комбінації K_4FeCy_6 до розчину ванадил-сульфату додавали розчину жовтої солі, також не перемішуючи. У цьому випадку розчин набував темнокоричневого забарвлення. У другій серії спочатку додавано при швидкому розмішуванні жовтої солі, а потім при розмішуванні додавано ванадил-сульфату. Забарвлення розчину в цих умовах було злегка жовте.

В обох випадках після реакції зникало забарвлення і в ртуті з'являлася сіра суга.

Ми гадали, що в цих спробах, як каталізаторів, додавали колоїдних розчинів ванадійних оксидів. Звичайно, не виключається можливість відновлення оксидів до металу воднем, тоді за каталізатори треба було б вважати солі відповідних металів. Вплив перемішування та послідовності внесення компонентів напевно зв'язаний з різною дисперсністю добуваних систем. Ванадил-сульфат додавано в кількості 0,001 г еквіваленту, а жовтої солі — 0,004 г еквіваленту.

¹ Добуто з NH_4VO_3 відновленням воднем в електричній печі близько 750° (чорний порошок — імовірно ванадій-оксид).

Таблиця 5.

Каталізатор	Температура газу	Барометричний тиск	Загальна тривалість	Об'єм водню		Наважка амальгами	Добуток
				Спостер.	Привед.		
	17°	753	—	38,4	34,6	55,23	100%
I серія (без розмішування)							
анадил-сульфат	17°	753	27 хв.	36,8	33,0	54,05	89,1%
анадил-сульфат і жовта сіль	17°	753	16 "	37,0	33,3	54,55	87,5%
II серія (при розмішуванні)							
анадил-сульфат	18,5°	757	17 хв.	37,4	33,7	56,10	85,9%
анадил-сульфат і жовта сіль	17°	755	12 "	37,2	33,5	56,43	85,01%

У таблиці 6 подається потрібну комбінацію ферум-редуктум. Фект дуже великий.

Таблиця 6.

Каталізатор	Температура газу	Барометричний тиск	Загальна тривалість	Об'єм водню		Наважка амальгами	Добуток
				Спостер.	Привед.		
моній-ванадат	17,5°	750	52 хв.	41,5	37,78	45,54	92,3%
моній-ванадат і жовта сіль	17,5°	750	37 "	40,8	37,48	44,42	93,4%
ерум-редуктум	18,5°	748	46 "	40,8	36,51	44,43	93,5%
моній-ванадат і жовта сіль ферум-редуктум	17,5°	750	10 "	40,7	36,75	44,63	93,5%

Жовта сіль виявляє також прискорювальну дію на розчині. Надаємо деякі дані у табл. 7.

Таблиця 7.

Каталізатор	Температура газу	Барометричний тиск	Загальна тривалість	Об'єм водню		Наважка амальгами	Добуток
				Спостер.	Привед.		
оридна кислота	20°	753	—	24,8	21,85	53,47	100%
трій-вольфрамат	20°	744	58 хв.	23,0	20,10	56,85	87,2%
трій-вольфрамат і жовта сіль	18,5°	753	36 "	23,9	20,89	54,95	93,8%
трій-вольфрамат і розчинне коло	20°	750	77 "	24,3	21,77	57,50	92,8%

Важливо зазначити, що розчин NH_4VO_3 і Na_2WO_4 після реакції, як видно з зовнішнього вигляду розчину, виявляється незмінним (не спостерігається появи забарвлення й осаду). Ванадій-IV-хлорид реагував так само, як ванадил-сульфат.

Для каталізаторів, додаваних у формі розчинних солей, є дуже характерне запізнення початку реакції (індукційний період) для вольфрамату, наприклад, початок реакції наставав через 4 хвилини після змішування. Очевидно, потрібен час для вивільнення солей.

Тому, імовірно, при наявності жовтої солі індукційний період скорочується. Для ілюстрації показуємо на кривих процес розкладу при наявності одного вольфрамату й в комбинації з жовтою солю.

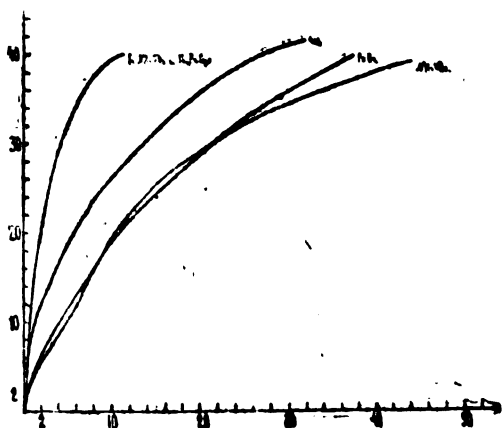


Рис. 4

жовтої солі. Для вольфрамату виділення водню не було протягом перших чотирьох хвилин, а при наявності жовтої солі водень почав виділюватися на 2 хвилини (рис. 4).

Отруйну дію на каталізатори ми виявили в рідкого скла. Na_2WO_4 при наявності рідкого скла почав розкладатися через 8 хвилини замість 4, загальний час зріс з 58 до 77 хвилин (див. табл. А на ванадил-сульфаті). На ванадил-сульфаті рідке скло помітно впливає так само, як

металічні каталізатори.

Кількість вживаного каталізатора впливає на швидкість процесу, але прямої пропорціональності між кількістю каталізатора й каталітичним ефектом не виявлено.

Велике значення має міра подрібнення каталізаторів.

Але, як видно із спроб, яких ми тут не подаємо, існує обмеження для подрібнення. Дуже велике подрібнення не досягається, бо каталізатор змулюється виділюваним воднем і видаляється з поверхні амальгами.

Ми перевірили стійкість більшості наших каталізаторів в міцного лугу. Для цього зважені кількості каталізаторів зберігали під міцним лугом близько трьох тижнів, періодично витримуючи. Втрата ваги досягала 5% для фероциркону і феромангану, близько 3% для феротитану, а для інших була менше. Дуже стійкі виявилися фероманган, ферохром і нікель.

Звичайно каталітична дія в процесах розчинення металів так само як у процесі розкладу амальгам пояснюється утворенням локальних елементів. У зв'язку з цим дуже цікаво

вити каталітичну здатність досліджених нами металів у середовищі з дуже малою електропровідністю.

Нам удалося констатувати цікаві факти. Хемічно чистий безводний етиловий спирт не розкладає амальгами натрію, але реакція відбувається дуже енергійно при наявності водень виділюється амальгамою з бензолного розчину олеїнової та пальмітинової кислоти, так само як із чистих кислот у рідкому стані. В останнім випадку треба лише кислоти нагріти настільки, щоб в'язкість їх була мала. Відзначимо ще, що чисті кислоти при наявності каталізаторів розкладають амальгаму енергійніше, ніж їх бензолні розчини.

Можна було сподіватися, що каталітична дія металів тим більша, що менша перенапруга, з якою на них виділюється водень, і нам вдалося за цікаве простежити зміну перенапруги паралельно із зміною каталітичної здатності в ряді наших каталізаторів.

Проте, спеціально проведені виміри показали, що паралельності між величиною перенапруги і каталітичною дією нема.

Ми гадаємо, що механізм каталізу не можна пояснити одним явленням про локальні елементи.

Питання про природу описаного каталізу ми покищо залишаємо відкритим.

Надійшло до редакції
23/III 1933 р.

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД АМАЛЬГАМИ НАТРІЮ II.

П. Б. Животинський і А. П. Машовець

(З електрохімічної лабораторії Українського інституту прикладної фізико-хем.

Як було показано працею А. С. Фокіна й М. А. Рабінювича¹, одним з найкращих каталізаторів, що прискорюють розклад амальгами натрію, добуваної в процесі електролізу розчину кухонної солі з ртутним катодом, є феросиліцій і феромолібден. Головна перевага феросиліцію перед феромолібденом при невеликій, порівняно, різниці в каталітичній активності полягає в його дешевині, що дозволяє застосовувати його в промислових умовах.

Щоб перевірити чи можна використати феросиліцій як каталізатор для прискорення розкладу амальгами натрію, були поставлені відповідні спроби на моделях, що дозволяли змінити умови, близькі до умов процесу на ртутній ванні тис. Сольвея.

Моделльні спроби довели високу каталітичну активність феросиліцію й феромолібдену з різним співвідношенням компонентів проте, при довгочасній безперервній роботі довелося зустрітись з фактом послаблення каталітичної активності — „втомою“ — цих каталізаторів.

Ця „втома“ каталізаторів пояснюється тим, що при довгочасній роботі поверхня кусочків феростопів, вміщених на поверхні амальгами натрію в розкладнику, побудованому за типом ртутної ванни Сольвея, обволікається шаром суспензії заліза в ртуті і, таким чином, ізолюється від безпосереднього контакту з амальгамою натрію.

Високодисперсне залізо, що утворює таку суспензію, звичайно, очевидно, в процесі взаємодії феростопу з амальгамою натрію. Спеціально поставленими дослідями виявлено колоїдну природу системи металічне залізо — ртуть, вивчено властивості такої „залізної амальгами“ і запропоновано метод видалення заліза із ртуті за допомогою електромагніта².

¹ Каталітичний розклад амальгами натрію I (див. вище).

² М. А. Рабінювич і П. Б. Животинський, журнал фіз.-хемії (1931), М. А. Рабінювич і Р. В. Сувотинський, Коф. Зі. 52, 31 (1930), Н. М. Чуйко, Укр. хімічний журнал, наук. част. т. VI, 229 (1931), Пат. СРСР № 15842.

Дуже важливо було з'ясувати можливість відновлення каталітичної активності „втомленого“ каталізатора, знайти шляхи його „відсвіження“, щоб забезпечити можливість довгочасної роботи феростопів при розкладі амальгами натрію.

Відсвіжування

З цією метою проведено ряд спроб щодо „відсвіжування“ втомленого каталізатора, здебільшого спровадження з його поверхні шарики плівки залізної суспензії. Методів порівняння активності каталізатора — феросиліцію — відсвіженого різними способами, вжито подібних до описаних у праці А. С. Фокіна М. А. Рабіновича¹. Результати дослідів подано на кривих рис. 1.

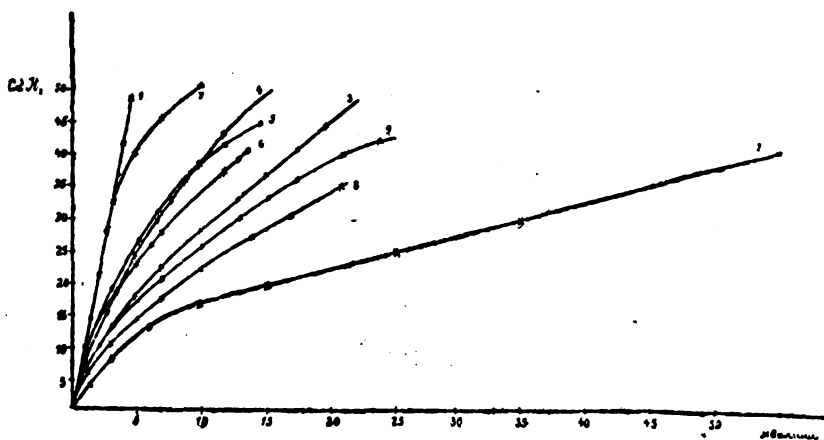


Рис. 1

Крива 1 подає швидкість розкладу амальгами натрію свіжим феросиліцієм, який ще не був у роботі.

На кривій 2 показано швидкість розкладу феросиліцієм, укритим плівкою залізної суспензії, що утворилася на ньому в процесі безперервної 14-добової роботи в розкладнику амальгами натрію.

Дальшими кривими показано швидкість розкладу амальгами натрію феросиліцієм того самого складу, відсвіженим різними способами після 14-добової безперервної роботи.

На кривій 3 показано швидкість розкладу амальгами натрію феросиліцієм, відсвіженим способом простого струшування на повітрі на залізному ситі кусочків втомленого каталізатора.

Крива 4—відсвіжування проведено струшуванням каталізатора в атмосфері водню протягом 2 хвилин.

Крива 5—відсвіжування зроблено промиванням втомленого каталізатора дистильованою водою з подальшим витриманням

¹ Див. вище каталітичний розклад амальгами натрію, ч. I.

його при струшуванні на залізному ситі протягом 30 хвилин на повітрі.

Крива 6 — відсвіжування зроблено промиванням розведеною (1:10) соляною кислотою та витриманням на повітрі протягом 30 хвилин при струшуванні.

Крива 7 — відсвіжено струшуванням втомленого катализатора в атмосфері водню протягом 15 хвилин.

Крива 8 — відсвіжено витриманням катализатора на повітрі протягом 30 хвилин без промивання й струшування.

Крива 9 — катализатор відсвіжено промиванням розведеною нітратовою кислотою, а потім водою.

Як видно з розгляду кривих на рис. 1, втомлений катализатор (феросиліцій) відсвіжується легко й швидко уже простим стру-

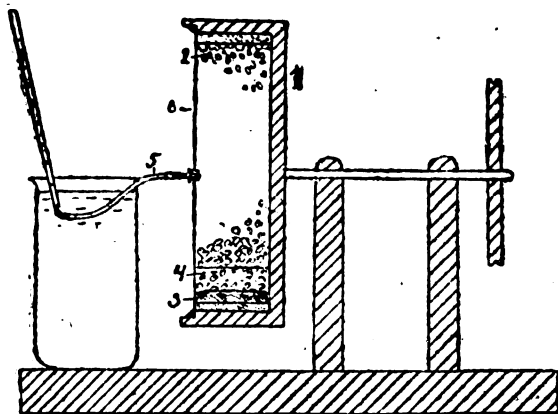


Рис. 2

Експлікація: 1. Обертсвий барабан. 2. Феросиліцій. 3. Амальгама натрію. 4. Луг. 5. Гнучкий газовідвід. 6. Скляна покривка.

ка до швидкості розкладу, спричиненого застосуванням свіжого катализатора. Це спостереження дуже важливе, бо показує шлях безперервного відсвіжування катализатора в самім розкладнику амальгами натрію завжди заповненого воднем.

Крім того, при проведенні спроб звернено увагу на те, що сильне перемішування амальгами натрію сприяє значному прискоренню розкладу амальгами.

Тому цікаво було знайти такі методи застосування феросиліцію, як катализатора, при яких було б забезпечене з одного боку, безперервне відсвіжування катализатора, що втомлюється в процесі роботи, а з другого боку — збільшення швидкості розкладу амальгами натрію інтенсивним перемішуванням її.

Для цих дослідів виготовлено модель розкладника, що являє собою циліндр, який обертається довкола горизонтальної осі. Цей циліндр футерований зсередини портланд-цементом, поверхня якого викладена кусочками феросиліцію, як це видно з рис. 2

шуванням катализатора, при якому відбувається оболонка суспензії заліза в ртуті, що обліплює його.

Треба особливо відзначити, що струшування на повітрі значно слабше відновлює каталітичну активність феросиліцію, порівняно зі струшуванням в атмосфері водню. В останнім випадку швидкість розкладу натрійної амальгами відсвіженим катализатором дуже близь-

Одна з основ циліндра являє собою скляний диск з центральним отвором, злученим гнучкою резиновою трубкою з газовою бюреткою, куди збирається водень, що виділюється в циліндрі при розкладі амальгами. В середину циліндра додавано 20 см³ розчину їдкого натрію (близько 350 г NaOH у л) і 5 см³ амальгами з вмістом 0,14% Na, і циліндр одразу ж рухався від електричного моторчика.

При обертанні циліндра введена в нього амальгама, перекочуючись і вдаряючись об нерівну внутрішню поверхню, викладену кусочками феросиліцію, дуже енергійно перемішується, швидкість розкладу при цьому значно зростає.

Подаємо результати деяких спроб, проведених при температурі 19°.

Без перемішування розклад закінчився за	80 сек.
При легкому похитуванні циліндра за	55 .
При обертанні циліндра із швидкістю 7 обертів на хвилину за	43 .
" " " " " 17 " " " " "	38 .
" " " " " 37 " " " " "	35 .
" " " " " 60 " " " " "	35 .

Уже при порівняно невеликій швидкості 17 обертів на хвилину швидкість розкладу зростає більш як удвоє, а часом (за неподаними тут спробами) і втроє.

При обертанні циліндра більша частина поверхні каталізатора міститься в атмосфері виділюваного водню і не вкрита ні розчином лугу, ні ртуттю, яка, збігаючи по феросиліцію, не дає змоги залізній суспензії обліплювати його поверхню, і каталізатор має можливість безперервно відсвіжуватися.

Щоб з'ясувати розміри й конструктивні особливості розкладника амальгами натрію, побудованого за принципом обертового циліндра і пристосованого до умов роботи промислового електролізера типу Сольвея, сконструйовано й випробувано досліду настанову, описану в дальшій статті.

Вплив складу феросиліцію на швидкість розкладу

Для футерування циліндра розкладника ми обрали феросиліцій, як найдешевший і найактивніший каталізатор. На жаль, використаний високопроцентний феросиліцій із вмістом 52% силіцію виявляється, порівняно крихким, легко викришується при футеруванні. Стоплюючи його з залізом у графітовому тиглі в електричній криптоловій печі, добуто ряд стопів з 12,8%, 21,86% і 30,3% силіцію.

Добуті зразки каталізатора, крім достатньої механічної міцності були ще й парамагнітними. Остання властивість дає змогу, пропускаючи ртуть з розкладника в електролізер, повз полюси електромагніта, гарантувати електролізер від можливого попа-

дання туди кусочків феросиліцію, які випадково обламалися або захоплені ртуттю.

Своєю каталітичною активністю низькопроцентні зразки феросиліцію не тільки не поступаються перед звичайно застосованим у наших дослідах 52-процентним, але часом і більш активні. Результати дослідів швидкості розкладу амальгами при

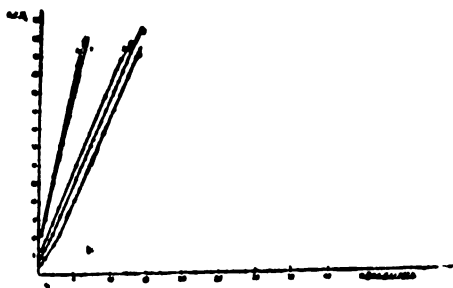


Рис. 3

наявності цих каталізаторів подано графічно на рис. 3.

У всіх спробах уживали для розкладу по 2 г феросиліцію у формі зерен, діаметром близько 2 мм. Кількість розкладуваної амальгами 10 см³ із вмістом 0,1% натрію. Розклад вивчували при температурі 19° під впливом ідкого натрію, концентрацією 350 г у л.

Крива 1 являє швидкість

розкладу 52-процентним феросиліцієм.

Крива 2 — феросиліцій з 21,86% силіцію.

Крива 3 — феросиліцій з 30,3% силіцію.

Крива 4 — феросиліцій з 12,8% силіцію.

Щоб з'ясувати вплив на активність феросиліцію процесу топлення, порцію його перетоплено без додавання заліза. Швидкість розкладу амальгами таким свіжотопленим феросиліцієм майже не змінилася. Її на рис. 3 подано кривою 5.

Зведення результатів

1. Утома каталізатора (феросиліцію) в процесі розкладу амальгами натрію пояснюється облипанням поверхні каталізатора шаром суспензії заліза у ртуті, що ізолює його від дотику з амальгамою.

2. Вивчено умови відсвіжування каталізатора, що втомився при довгочасній роботі. Відсвіжити легко, просто струшують втомлений каталізатор на повітрі або, ще краще, в атмосфері водню.

3. Запропоновано модель розкладника, в якому втомлений при роботі каталізатор мав би змогу безперервно відсвіжуватися.

4. Енергійне перемішування амальгами, що досягається обертанням розкладника, значно прискорює процес розкладу.

5. Швидкість розкладу амальгами феросиліцієм із вмістом від 12,8% до 52% силіцію трохи зростає при меншому вмісті силіцію.

Надійшло до редакції
29/III-1933 р.

E KATALITISCHE ZERLEGUNG DES NATRIUMAMALGAMS II.

P. B. Zhivotinsky und A. P. Mashovets.

(Elektrochemisches Laboratorium des Ukrainischen Institutes für gewandte Physiko-Chemie).

1. Die Ermüdung des Katalysators (Ferrosilicium) während des Zerlegungsprozesses des Natriumamalgams wird erklärt durch das Bedecken der Katalysatoroberfläche mit einer Suspensionsschicht von Eisen im Quecksilber, welche den Katalysator von der Berührung mit dem Amalgam isoliert.

2) Es werden die Bedingungen untersucht, die eine Erfrischung des nach langer Arbeit ermüdeten Katalysators erlauben. Eine Erfrischung wird leicht erreicht durch gewöhnliches Schütteln des ermüdeten Katalysators an der Luft oder, was noch besser ist, in einer Wasserstoffatmosphäre.

3. Es wird das Modell eines Zerlegers vorgeschlagen, in dem der bei der Arbeit ermüdete Katalysator die Möglichkeit hat sich unterbrochen von neuem zu erholen.

4. Ein energisches Umrühren des Amalgams durch Drehen des Zerlegers beschleunigt bedeutend den Zerlegungsprozess.

5. Die Geschwindigkeit der Zerlegung des Amalgams durch Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt von 12,8% bis 52% steigt ein wenig bei geringerem Siliciumgehalt.

КАТАЛІТИЧНИЙ РОЗКЛАД АМАЛЬГАМИ НАТРІЮ III

А. П. Машовець і П. В. Животинський

(З електрохімічної лабораторії Українського Інституту прикладної фізико-хімії)

У попередній статті було показано, що довгочасна безперервна робота каталізатора (феросиліцію) утруднюється тим, що каталізатор втомлюється, обволікаючись плівкою залізної суспензії, яка утворюється в процесі каталізу. Були докладно вивчені умови втоми та відсвіжування каталізатора й властивості залізної суспензії. Знання цих умов і властивостей дозволяло сконструювати й перевірити в дії модель заводської установки, в якій каталізатор був поставлений у такі умови, що при роботі він безперервно відсвіжувався. Суспензію заліза, яка утворювалася в процесі каталізу, безперервно спроваджувано, наслідком чого вдалося уникнути утворення залізних згустків в електролізері, що зумовлювали виділення водню в огрівнику.

Конструкція розкладника

В основу конструювання нового типу розкладника покладемо принцип обертового барабана, описаний у попередній статті. У цьому приладі каталізатор по черзі доторкається то до розкладуваної амальгами, то до атмосфери водню, що скупчується над рідиною. А в таких умовах феросиліцію, що втомлюється в процесі каталізу, дається можливість звільнитися від плівки залізної суспензії, яка зумовлює його втому.

Виготовлена нами модель розкладника, що допускає проведення безперервної роботи, являє собою, як видно з рис. 1, горизонтально розміщений залізний циліндр, який може обертатися на рольках довкола своєї осі.

Внутрішність циліндра футерована портланд-цементом, по верхню футеровання вимощено кусочками феросиліцію. Основу циліндра закрито етернітовими покрішками; покрішки мають центральні отвори, через які з одного боку вводиться амальгама натрію, а з другого боку виводиться ртуть.

Через ці самі отвори може вливатися вода і виводиться утворюваний міцний розчин ідкового натрію. Щоб амальгама, яка попала в циліндр з одного кінця, при обертанні його не стікала,

одразу до протилежного кінця, а затримувалася в розкладнику певний час, потрібний для розкладу амальгами, на внутрішній поверхні циліндра встановлено скляні платівки, що утворюють гвинтовий канал. По цьому каналу амальгама при обертанні циліндра пересувається до вихідного кінця циліндра з певною швидкістю, що залежить від числа обертів розкладника. Завдяки цьому забезпечується потрібний для розкладу час перебування амальгами в приладі.

Ртуть з розкладника виводиться через скляну сифонну трубку (рис. 1), занурену одним кінцем у проточений у вихідному кінці циліндра канал, завжди заповнений ртуттю а другим кінцем — у посудину із зливною трубкою, отвір якої розміщений на одному рівні з поверхнею ртуті в каналі (в кишені) розкладника.

При обертанні розкладника амальгама натрію, перекочується і вдаряється об нерівну поверхню феросиліцію і розкладається, поступово переміщуючись по гвинтовому ходові до протилежного кінця циліндра, перебуваючи весь час під розчином лугу. Каталізатор, працюючи, і отже, втомлюючись тільки в нижній частині циліндра, у верхній частині його виходить слід ртуті та лугу і має змогу „відпочити“.

Основні розміри розкладника вибрані з великим запасом за даними, добутими на приладі, описаному в попередній статті. Внутрішній діаметр циліндра 140 мм. Довжина робочої частини циліндра 240 мм, число ниток гвинтового ходу для амальгами дорівнює 12, або крок (шаг) гвинтового ходу дорівнює 20 мм.

При середній швидкості обертання циліндра в 20 обертів на хвилину час перебування амальгами в розкладнику дорівнює 36 секундам.

Схема устави

Схему устави можна зрозуміти з додаваного рис. 1. Електролізер загалом побудований за типом ванни Сольвея з деякими змінами, а саме зроблено переділки на дні його, про значення яких мова буде згодом. Роботу проваджено при величині струму від 24 до 30 амперів. Утворена амальгама трубкою 1 попадає в розкладник 2. Ртуть з розкладника виводиться сифоном 3. Далі ртуть попадає в устійник 4, ogrіваний дротяною обмоткою, по якій тече електричний струм.

Ртуть вливається у верхню частину устійника і витікає в нижній частині його через сифонну трубку 5, злучену з трубкою повітряного насоса 6¹, по яких ртуть підіймається і скляними трубками 7 подається знову в електролізер. Над устійником розміщений електромагніт особливої форми, полюси якого до-

¹ Збірник праць електрохімічної лабораторії Укр. Ін-ту прикл. фізико-хімії VI, 243 (1931).

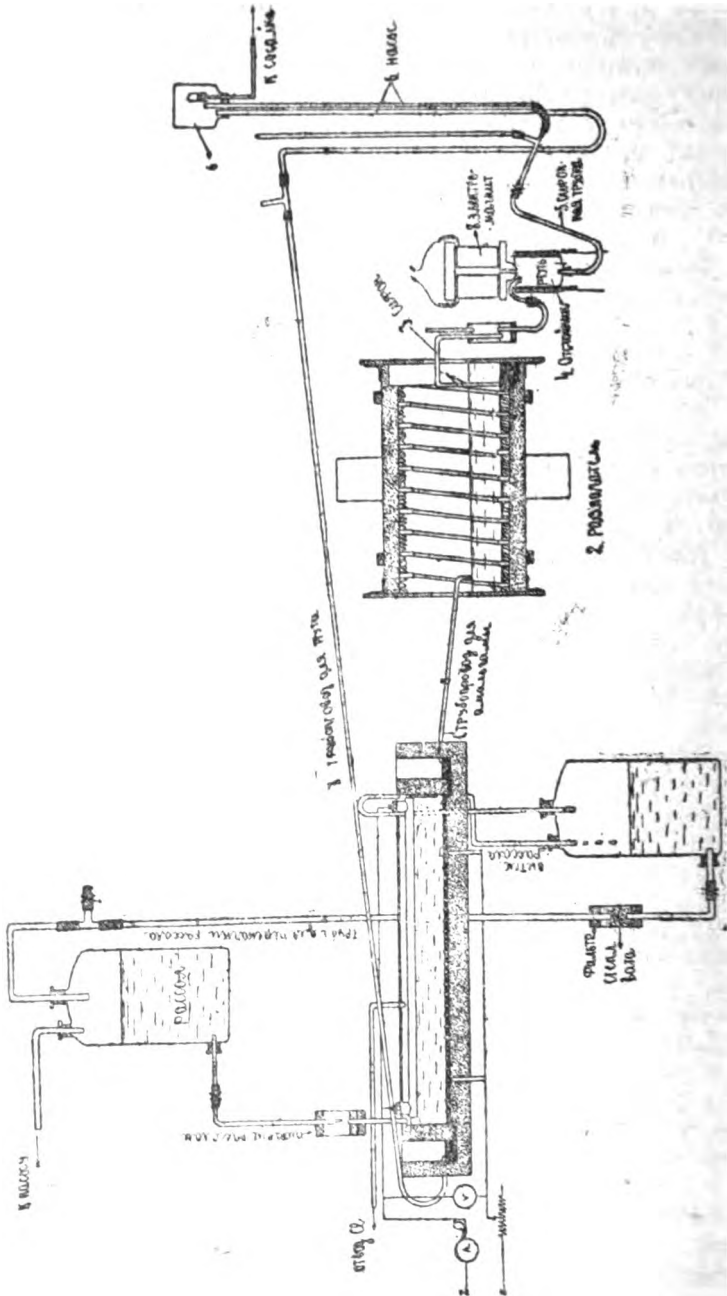


FIG. 1

ються до поверхні ртуті в устійнику. Призначення устійника електромагніта — безперервно видаляти з ртуті залізо і брудноє його в процесі каталізу в розкладнику. У тих випадках, коли спроби проваджено без застосування електромагніта, ртуть з розкладника через сифон потрапляла безпосередньо в насос, обминаючи устійник.

У розкладнику підігрівано або нагрівником, побудованим за принципом циркуляційних труб водотрубних парових казанів, складається із залізної трубки, нагріваної електричним струмом, злученої сифонними трубками з розчином лугу в розкладнику або введенням пари з паротвірника в середину розкладника. У деталей устави можна зрозуміти з рис. 1.

Спроби з електролізером

У перших спробах застосовано електролізер описаного вище, але без скляних переділок на дні його.

З початку випробування устави виявилось, що після того, як відключено струм, електролізер працює нормально, не виділяючи водню тільки короткий час — від $\frac{1}{2}$ години до 2 годин, після чого починається бурхливе виділення водню на катоді й концентрація добуваної амальгами дуже зменшується.

Виділення водню не можна було приписати випадковому данню дрібних часток каталізатора в ванну, бо спеціально зроблені спроби показали, що феросиліцій, навіть штучно нанесений на поверхню ртуті в електролізері, не порушує діяльності його й не спричиняє виділення водню.

Причина виділення водню була в тому, що через малу швидкість руху ртуті в ванні не було достатнього перемішування її, внаслідок чого амальга натрію досягла дуже високої концентрації на поверхні, тоді часом як у нижчих шарах ртуті містилося дуже мало натрію. Це потверджується, наприклад, такими спробами.

У момент початку сильного виділення водню в електролізері введено амальгаму натрію, що витікала з ванни, потім похитаннями ванни ртуть у ній перемішувалася й амальгаму, що вийшла після такого перемішування, знову аналізовано, вміст водню в ній був у кілька разів більший.

Концентрація натрію в амальгамі у процентах

До перемішування	Після перемішування
0,125	0,350
0,115	0,215
0,090	0,330
0,032	0,230
0,045	0,217
0,087	0,220
0,047	0,170
0,045	0,210

Збільшення концентрації амальгами натрію після переміщення в ній ртуті говорить за те, що амальгама натрію локально досягає дуже великих концентрацій, чим і спричиняється сильне виділення водню в ванні.

У нашій установі хибу цю усунуто тим, що на дні ванни б поставлені скляні переділки, які змушували ртуть проходити тонкою струминкою дуже довгий зигзагуватий шлях. Швидкість ртуті зростала в кілька разів, зумовивши добре перемішування амальгами. У цих умовах виділення водню більше не спостерігалося. За зробленими аналізами, вміст його в газі ніколи не досягав 2%. Це вказує на те, що для 'правильної роботи електролізу дуже важливе добре перемішування ртуті.

Вплив температури на втому каталізатора

Перші спроби з описаною установою проваджено без очищення ртуті від заліза. Температуру розкладника підтримувано в межах 25°. У цих умовах устава робила нормально тільки 2 години. Спочатку розклад амальгами в розкладнику закінчувався на половині його довжини. Поступово феросиліцій вкривався плівкою оксиду заліза й втрачав свої каталітичні властивості. Гравітаційно феросиліцій відсувалася в міру облипання його згустками до вихідного кінця циліндра. Приблизно через дві години облипання поширювалося на весь феросиліцій і каталізатор переставав розкладати. Досить було зупинити на 10 хвилин установку, щоб каталізатор відсвіжувався, але потім через 1—2 години роботи він знову ставав недієльним.

Як показали спроби, добрі умови зсідання залізних суспензій створюються підвищенням температури. Зсілі залізні згустки краще спрощувалися б з феросиліцій ударами ртуті краплин, що перекочуються по ньому, і поверхня каталізатора завжди була б активна.

Справді, при підвищенні температури розкладника до 45—50° розкладник відмовлявся працювати наслідком втоми каталізатора тільки через 5—8 годин безперервної роботи.

Нарешті, при температурі розкладника в 70°, при якій залізні згустки починають зсідатися особливо швидко, вдалося безперервно проробити протягом 36 годин, при чому каталізатор зовсім не виявив жодних ознак втоми, цілком розкладаючи амальгаму натрію, що надходила в нього.

Безперервна спроба без видалення заліза з ртуті

Після того як знайдено потрібні температурні умови, при яких каталізатор при довготривалій роботі постійно б відсвіжувався, було застосовано безперервну спробу, проте, без видалення залізної суспензії, що утворилася в розкладнику. Під час спроби робота всіх частин установи в першу добу відбувалася цілком задовільно.

Роботу контролювано щогодини.

Подаємо середні цифри режиму устави:

Сила струму	27—30 амперів
Напруга на ванні	4,4—4,6 вольтів
Температура ванни	40—45°
Температура розкладника	65—70°
Концентрація амальгами, що входить у розкладник	0,06—0,10% натрію
Концентрація амальгами, що виходить з розкладника	натрію нема
Концентрація лугу в розкладнику	300 г їдкоого натрію в л
Число обертів розкладника	18—22 на хвилину

На другу добу в електролізері почало помітно збільшуватися виділення водню. Концентрація амальгами почала спадати і на кінець другої доби спробу довелось перервати, бо ванна почала працювати з сильним виділенням водню, даючи дуже малу кількість амальгами. У кишеннях ванни виявлено щільні згустки залізної суспензії. Цією суспензією заліплювалися, утруднюючи протікання ртуті, всі трубопроводи устави. Після того як розкрито ванну, ртуті у ній мала так багато заліза, що набула консистенції, подібної до мазі, втративши свою текучість.

Проте, на кінець роботи, цебто після двох діб безперервної роботи, каталізатори зовсім не виявили жодних ознак утоми.

Усю ртуть, якої було в уставі близько 4 кг, оброблено електромагнітом із неї вилучено таким способом близько 200 г густої як замазка залізної суспензії.

Довгочасна спроба з безперервним витяганням заліза електромагнітом

Попередня спроба показала, що без постійного видалення залізної суспензії провадити довгочасну роботу було б неможливо, бо згустки заліза скупчуються в електролізері, спричиняють виділення водню, а в заводських умовах це неминуче спричиняє вибух ванни.

Тому слідом за розкладником установлено устійник для заїзних суспензій, температуру якого підтримувано в границях 55.—80°, що сприяє зсіданню суспензії. Залізо спливало на поверхню устійника і спроводжувалося у формі щільних згустків, збираючись в міжполюсному просторі сильного електромагніта, полюси якого доторкалися до поверхні ртуті в устійнику. Через кожні 2 години масу, що зібралася між полюсами, збирали дерев'яною лопаткою.

Середні цифри режиму устави такі:

Сила струму	25—30 амперів
Напруга на ванні	4,5—4,7 вольтів
Температура електролізера	38—42°
Температура розкладника	50—60°
Концентрація амальгами, що входить у розкладник	0,07 і 0,12% натрію
амальгами, що виходить з розкладника	натрію нема
Концентрація лугу в розкладнику	300—350 г їдкоого натрію в л
Число обертів розкладника	18—22 на хвилину
Температура ртуті в устійнику	50—80°

У умовах цього режиму спробу проваджено зовсім безперервно протягом 4 діб. Вміст водню в хлорі ніколи не перевищував 2% об'єму з розрахунку на хлор.

Огляд розкладника показав, що з 12 ниток гвинтового ходу працюють тільки перші 4—5, цебто менш як половина розкладника.

У робочій частині каталізатор був амальгамований, мав блискучу поверхню, але проте зберігав каталітичну активність. У другій частині каталізатор навіть не був амальгамований і мав свій первісний вигляд. Границя, де кінчався розклад амальгами установилася в перші ж години роботи устави і при подальшій роботі до кінця 4-ої доби не змінила свого положення. За всі 4 доби магнітом витягнуто 402 г залізних згустків.

Після припинення роботи ванну розкрито і ртуть з неї досліджено на вміст заліза. Виявилось, що не тільки в самій ванні, але й в кишенях і в усіх частинах устави, розміщених після електромагніта, заліза немає зовсім, проба на залізо емоній-редакціоном дає тільки дуже слабкий рожевий колір.

Феросиліцій (52% силіцію), яким був футерований розкладник, був завадто неміцний механічно, розтріскувався від температурних змін, утворюючи в середині розкладника подібні на пісок масу, яку доводилося викидати з розкладника маленьким совочком на ходу.

Механічне руйнування каталізатора йшло так інтенсивно, що всередині розкладника після приблизно 500 годин роботи віддалі $\frac{1}{3}$ довжини розкладника (рахуючи від вихідного кінця каталізатора не було зовсім.

Технічні коефіцієнти устави

Перед припиненням останньої безперервної спроби були зібрані цифри, що характеризують роботу електролізера. Усі визначення проведено кілька разів, подаємо середні цифри.

Кількість амальгами, що вигікає з електролізера за одну хвилину	33,0 см ³
Сила струму	25,2 амп.
Напруга на ванні	4,5 вольта
Концентрація амальгами	0,0775% натрію

Обчислюючи звідси коефіцієнт використання струму, приблизно знайдемо

$$\frac{33,0 \times 13,59 \times 60 \times 0,0775 \times 26,8 \times 100}{100 \times 25,2 \times 23,0} = 96,5\%$$

Загальна кількість ртуті, що була в усій уставі, дорівнює 500 см³. Кількість ця по різних частинах устави розподіляється та-

	см ³	г
Робоча кількість ртуті у ванні . . .	110	1495
У кишенях ванни	27	367
Робоча кількість ртуті в розкладнику . . .	26	353

У кільцевій кишені розкладника . . .	42	571
У сифоні	21	285
В устійнику	260	3530
У насосі	17	231
Разом в усій уставі		503 6832

Під час спроби (4 доби) витягнуто 402 г залізних згустків. З поданих цифр для характеристики швидкості розкладу амальгами натрію каталізатором найцікавішим є співвідношення кількості робочої ртуті в ванні і в розкладнику, при чому треба мати на увазі, що побудований із запасом розкладник у насосі розкладав амальгаму повнотою вже на половині своєї довжини. Якщо зважити цю обставину, то не важко бачити, що в правильно сконструйованім розкладнику кількість робочої ртуті має бути зменшена вдвоє, там було б не 26 см³, а тільки 13 см³ ртуті.

Кількість робочої ртуті в ванні 110 см³, отже, в перший ліпший момент в розкладнику має бути 110 : 13 = 8,46 разів менше ніж в ванні, тим часом у дійових уставах Сольвея це співвідношення дорівнює приблизно 1.

Щождо всіх мертвих запасів ртуті (устійник, кишеня, насос, сифон), то природно, дуже великі в умовах маленької лабораторної устави вони можуть бути зменшені в заводських умовах (велика устава) в багато разів залежно від конструктивних особливостей).

Зокрема, в кишенях ванни в заводських умовах і тепер кількість ртуті дуже невелика, якщо порівняти із загальною кількістю цілої устави.

Устійник, дуже великий в наших умовах, можна довести до незначних розмірів, якщо застосовувати правильно побудований електромагніт.

Висновок

Аналізуючи дані, добуті при безперервній роботі нашої устави, приходимо до таких висновків.

1. Показано можливість провадження безперервної роботи з розкладником, в якому амальгама натрію розкладається за допомогою каталізатора (феросиліцію).

2. У запропонованій конструкції розкладника (обертвий барабан) каталізатор при довгочасній роботі не виявляє ознак втоми.

3. Обертвий розкладник значно зменшує час, потрібний на розклад амальгами натрію. Навіть у порівнянні з приладом, описаним у попередній статті, час зменшується вдвоє, у наших умовах розклад закінчується за 18 секунд.

4. Пропонована конструкція розкладника дозволяє значно зменшити кількість ртуті. Кожного моменту в розкладнику буде 8,46 разів менше ртуті, ніж в електролізері.

5. Застосування електромагніта дозволяє безперервно кількісно видаляти з ртуті все залізо, що утворюється в наших умо-

вах в процесі каталізу, а в заводських умовах у процесі руйнування ґратниць ртутного підіймальника та інше, що важливо для запобігання вибухові.

6. За дефекти устави треба вважати: а) механічну неміцність застосованого феросиліцію з 52 процента силіцію, який легко викришується, і б) утворення занадто великої кількості залізних згустків.

Отже, на основі викладеного матеріалу ми можемо вважати за розв'язане завдання безперервного витягання залізних згустків із ртуті з допомогою електромагніта, що дає змогу застосувати як каталізаторів феростопа і не допускати скупчення заліза в ртуті сольвеївських ванн.

Надійшло до редакції
23/III 1933 р.

DIE KATALYTISCHE ZERLEGUNG DES NATRIUMAMALGAMS III

A. P. Mashovets und P. B. Zhivotinsky.

(Aus dem Elektrochemischen Laboratorium des Ukrainischen Institutes für angewandte Physiko-Chemie).

Die Analyse der bei ununterbrochener Arbeit erhaltenen Ergebnisse gestattet folgende Schlussfolgerungen:

1. Es wird die Möglichkeit ununterbrochener Arbeit erwiesen in einem Zerleger, in dem das Natriumamalgam mit Hilfe eines Katalysators (Ferrosilicium) zerlegt wird.

2. Bei Benutzung der vorgeschlagenen Konstruktion des Zerlegers (eine sich drehende Trommel), zeigt der Katalysator bei langdauernder Arbeit keine Spuren von Ermüdung.

3. Der drehende Zerleger verkürzt bedeutend die zum Zerlegen des Natriumamalgams benötigte Zeit. Selbst im Vergleich zum in vorigen Artikel beschriebenen Apparat wird die Zeit um die Hälfte reduziert; in den von uns angegebenen Bedingungen ist der Zerlegungsprozess in 18 Sekunden beendet.

4. Die vorgeschlagene Konstruktion des Zerlegers gestattet die Verwendung bedeutend geringerer Mengen von Quecksilber. Der Zerleger erhält zu jeder Zeit 8,46 Mal weniger Quecksilber, als der Elektrolyseapparat.

5. Die Verwendung eines Elektromagneten erlaubt es ununterbrochen aus dem Quecksilber quantitativ alles Eisen zu entfernen was für die Verhütung von Explosionen besonders wichtig ist.

6. Als einen Mangel dieser Anlage, muss angesehen werden:

a) die geringe mechanische Dauerhaftigkeit des verwendeten Ferrosiliciums mit 52% Silicium, welches sich leicht färbt, und
b) die Bildung einer zu grossen Menge von Eisenklumpen.

Man kann also auf Grund des angeführten Materials die Aufgabe einer ununterbrochenen Ausscheidung der Eisenklumpen aus dem Quecksilber mit Hilfe eines Elektromagneten als gelöst betrachten, so dass die Möglichkeit gegeben ist als Katalysator Eisenlegierung zu verwenden und eine Ansammlung des Eisens im Quecksilber der Selva-Wannen nicht zuzulassen.

МЕДНЕНИЕ И НИККЕЛИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

О. Ф. Левицкая и М. Г. Попова.

(Из Электрохимической лаборатории Украинского Института прикладной физико-химии).

Получение гальванических осадков на алюминии затрудняется присутствием на поверхности металлического алюминия окисной пленки. Поэтому при нанесении металлических покрытий на алюминий выдающуюся роль играет предварительная обработка его поверхности и, главным образом, удаление слоя окиси.

Насколько предварительное травление в этих случаях усложняет процесс можно, например, видеть из описания способа меднения алюминия, разработанного Гинзбергом.

Этот способ заключается в следующем: алюминиевая поверхность обезжиривается в спирте и эфире и одну-две минуты травится в 10% растворе едкого натра, насыщенного хлористым натрием, промывается водой и снова травится в двухпроцентном растворе соляной кислоты. После этого подвергается в течение 1—1½ минуты анодному травлению в нормальном растворе монохлоруксусной кислоты при плотности тока 25 А/дм². Затем покрываемый образец промывается водой и погружается на некоторое время в нагретый до 90—95° С раствор, содержащий: 25 г карбоната натрия и 40 г бикарбоната натрия в л воды, промывается водой и подвергается меднению в растворе, содержащем 100 г медного купороса в л воды.

Сложность этого способа, требующего очень большое число операций, очевидна. В небольшом числе проведенных нами опытов, нам не удавалось его воспроизвести с удовлетворительными результатами: получавшиеся медные осадки легко отслаивались.

Повидимому, при таком большом числе операций трудно защитить протравленную поверхность от образования на воздухе новой окисной пленки при переходе от одной стадии обработки к другой. Мы пытались применить более простые способы предварительной обработки поверхности алюминия, заменив в частности анодное травление химическим травлением.

Мария Кана¹ предлагает для покрытия алюминия никкелем травление в растворе, содержащем 40 г едкого натрия в л

¹ D. R. P., 276257 (1912).

воды, затем в двух процентном растворе цианистого калия до получения матово-серебряной поверхности, за которым следует тщательное промывание водой и травление в растворе, составленном из: 500 г соляной кислоты (уд. в. 1,12), 500 г воды и 1 г порошкообразного железа. После непродолжительного пребывания в этом растворе алюминиевая поверхность покрывается муаровым слоем железа, на который можно электролитически наносить никкель.

У других авторов слой железа наносится на алюминий из раствора, состоящего из: 0,5 л концентрированной серной кислоты, $\frac{1}{2}$ л концентрированной азотной кислоты и 20 г хлористого железа.

В некоторых работах¹ для предварительной обработки алюминиевой поверхности применяются вместо железа другие металлы, как марганец, кадмий, цинк, медь, более благородные, чем алюминий.

Мы наносили по этому способу на алюминий марганец и кадмий травлением в соответствующих солянокислых растворах, но заметного улучшения никкелевых покровов, сравнительно с методом Мари и Канака, не получили. Нами было испробовано меднение алюминия, протравленного по методу Мари и Канака, но осаждавшаяся медь легко отслаивалась от поверхности. Меднение производилось из сульфатного раствора, причем осадок меди получался крупно-зернистым. Для получения плотных медных осадков с более мелко-кристаллической структурой, мы заменили сульфатный раствор цианистым такого состава:

Цианистой меди	22 г в л воды
Цианистого калия	40 г " " "
Соды	15 г " " "

И в этом случае медь закреплялась непрочно на поверхности алюминия.

Так как меднение указанными способами не удается, мы пытались защитить протравленную поверхность медью же. Для этого мы погружали алюминий в водный раствор хлористой меди. При этом алюминий растворяется, образуя хлористый алюминий и выделяет эквивалентное количество меди, которая, однако, осаждается в виде черного осадка окиси меди. Из спиртового раствора хлористой меди на алюминий выделяется губчатый медный осадок, но он не прочно держится на поверхности. Не получая удовлетворительных результатов прямого меднения алюминия, мы решили попытаться получить медное покрытие на предварительно никкелированной поверхности. Прочный слой меди на алюминии нам удавалось получить после предварительного нанесения слоя никкеля. В качестве электролита применялся цианистый раствор, указанный выше. Меднение мы произ-

¹ Zt f. Elekt., Bd. 38, № 3 (1932).

водили при плотности тока $0,5 \text{ A/дм}^2$ в течение 2—3 часов и при этом получали мелкокристаллический осадок меди, прочно пристающий к поверхности, иначе цианистый раствор сильно влияет на растворение алюминия. Потенциал медного осадка такой же, как для чистой меди.

Прочные никкелевые осадки нам удалось получить травлением по методу Мари и Канака. Никкелирование алюминия производилось из сульфатного раствора такого состава¹:

Никкель—сульфата	140 г в л воды
Магний сульфата	75 г . . .
Хлористого аммония	15 г . . .
Борной кислоты	15 г . . .

при плотности тока $0,5 \text{ A/дм}^2$. Осадок получался прочный, светлый и не отслаивающийся, но при этом замечалось сильное разъедание никкелевых анодов, что можно отнести за счет действия хлористого аммония. Разъедание анодов замечается также при большом содержании в электролите борной кислоты (40 г в л). Работая с одной и той же ванной при никкелировании алюминиевых пластинок, мы замечали что при повторном употреблении электролит становился мутным, темным, аноды темнели, а катод покрывался черным осадком. Так как при исследовании электролит дал слабокислую реакцию, то почернение электродов можно отнести за счет присутствия железа в растворе. Такое же явление мы наблюдали, осаждая никкель на алюминиевой пластинке, предварительно обработанной в растворе, содержащем: 300 г цинка в пяти кг едкого натра $80\text{—}35^\circ \text{ Вé}$.

Никкелирование не удавалось, так как по мере работы ванны никкель осаждался темным, что, вероятно, обусловлено присутствием цинка. Действительно, после очистки раствора от цинка кипячением раствора с содой, мы получили на платиновом катоде блестящий, светлый никкелевый осадок.

Таким образом, травление в присутствии солей цинка и железа сопряжено с порчей электролита. Это нас привело к испытанию предварительной обработки алюминия в солянокислом растворе хлористого никкеля. Такой несложный способ травления дает лучшие результаты по сравнению с другими испытанными нами методами. Травление производится следующим образом: покрываемый образец погружается в нагретый до 70° С раствор, содержащий 40 г едкого натра в л воды и насыщенный хлористым натрием, на время от $\frac{1}{2}$ до 1 минуты пока не происходит выделение водорода по всей поверхности. Протравленная пластинка промывается водой и в течение $\frac{1}{3}$ минуты травится в растворе, составленном из: 200 см³ соляной кислоты, уд. в. 1,12, 800 см³ воды и 30 г хлористого никкеля. При этом на алюминии выделяется тонкий слой никкеля серого цвета, с металлическим блеском, который начинает отставать

¹ Metallwaren Industrie, 9 (1932).

от поверхности при более длительном травлении. Вынутый из этого раствора образец быстро промывается водой и погружается в раствор для никкелирования следующего состава:

сульфата никкеля	62,5 г	в л	воды
никкель-аммоний-сульфата	12,5 г	"	"
сульфата магния	12,5 г	"	"
борной кислоты	12,5 г	"	"

Никкелирование производилось в течение трех часов, при чем плотность тока менялась таким образом: в течение первого часа плотность тока равнялась $0,3 \text{ A/дм}^2$, в течение второго часа — 1 A/дм^2 и третьего часа — 2 A/дм^2 . Осадок получается светлосерый, только после полировки — блестящий, так как шероховатая поверхность после травления не позволяет получить блестящий никкелевый слой.

Соблюдая эти условия, мы получали на алюминии настолько прочный слой, что даже при многократном сгибании пластинки никкель не отстаёт от алюминия.

Нанесение никкелевого покрытия на алюминий мы производили также при $30\text{--}40^\circ\text{C}$ и при этом получали осадки такой же прочности, как и осадки, полученные при комнатной температуре.

Повышением температуры ускоряется нанесение гальванических осадков. Кроме того при никкелировании повышение температуры целесообразно еще потому, что при этом в осадки по всей вероятности, заключается меньше абсорбированного водорода.

Ньюбери¹ нашел, что нормальный электродный потенциал никкеля, в зависимости от поверхности, получается в пределах от $0,25$ до $0,67$ вольт. Для никкелевой жести мы его находим равным от $0,30$ до $0,35$ вольт. Никкелевый же осадок, полученный при комнатной температуре, имел потенциал равный от $0,005$ до $0,006$ вольт, а полученный при $30\text{--}40^\circ\text{C}$ от $0,05$ до $0,07$ вольт. Отставание этих потенциалов от величины никкелевого потенциала, вероятно, обусловлено присутствием в осадке абсорбированного водорода.

Выводы

1. Приведены опыты, которые показывают, что получаемые при гальваническом меднении алюминия осадки легко отстаиваются.
2. Описан несложный метод никкелирования алюминия и показано, что на никкелированном алюминии можно получить при меднении гальваническим путем прочные, неотслаивающиеся медные осадки.

¹ Journ. Am. Chem. Soc., 51 (1929)

3. Измерены потенциалы никелевых и медных покрытий в соответствующих молярных растворах их солей. Потенциал никелевых осадков значительно отличается от нормального потенциала никелевого электрода, вероятно, в связи с присутствием в осадке абсорбированного водорода. Потенциал медного осадка точно соответствует нормальному потенциалу медного электрода.

Найдено до редакції
23/III 1933 р.

DIE VERKUPFERUNG UND VERNICKELUNG VON ALUMINIUM

O. F. Levitskaja und M. G. Popova

1. Es werden Versuche angeführt, die zeigen, dass die auf galvanostegischem Wege bei der Verkupferung von Aluminium erhaltenen Niederschläge sich leicht ablösen.

2. Es wird ein einfaches Verfahren zum Vernickeln von Aluminium beschrieben und gezeigt, dass man auf vernickeltem Aluminium beim Verkupfern auf galvanischem Wege dauerhafte und sich nicht abtrennende Kupferniederschläge erhalten kann.

3. Es wurden die Potentiale der Nickel- und Kupferüberzüge in den entsprechenden wässrigen Lösungen ihrer Salze gemessen. Das Potential der Nickelniederschläge unterscheidet sich bedeutend vom normalen Potential der Nickelelektrode, wahrscheinlich infolge Vorhandenseins absorbierten Wasserstoffes im Niederschlag. Das Potential des Kupferniederschlages stimmt genau mit dem normalen Potential der Kupferelektrode überein.

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЫ И СЕРЫ В УГЛЕ

· Е. С. Хотинский и В. Я. Богомолов

(Научно-исследовательский Институт химии, лаборатория органической химии
физико-химико-математического института)

Сера в углях содержится в различных формах; часто для оценки угля определяют общее содержание в нем серы и отдельно горючую серу, то есть ту часть серы, которая выгорает при сжигании угля.

Для определения общей серы чаще всего пользуются старым методом Эшка. Недавно в этот метод Стадниковым были внесены некоторые усовершенствования¹. Горючую серу определяют, сжигая уголь в кислороде в разных условиях. Так, по методу Гемпеля, упрощенному Пфейфером и усовершенствованному Грефэ, уголь сжигают в 5,5 л бутылки, наполненной кислородом, в которую предварительно вводится 25 мл титрованного раствора едкого натра для поглощения образующихся продуктов окисления серы². По Пфейферу в этих условиях образуется серная кислота, количество которой определяется титрованием оставшегося неиспользованным едкого натра. По методу Лангбейна³ для определения горючей серы уголь сжигают в калориметрической бомбе и определяют количество образующейся серной кислоты титрованием или весовым путем. Недавно определение серы в угле методом сжигания в калориметрической бомбе было подробно изучено Гофтином и Коганом⁴. По методу Зауэра уголь сжигают в струе кислорода, улавливая образующийся сернистый газ соляной кислотой с бромом или перекисью водорода, для окисления его в серную кислоту⁵. По методу Брунка уголь сжигают в струе кислорода, смешав его предварительно с окисью кобальта и содой⁶ и определяют количество образовавшегося сернистого натра; Холлигер, чтобы обеспечить полноту сгорания

¹ „Кокс и химия“, 5—6, 31 (1932)

² Lunge-Berl, Chemisch—Technische Untersuchungen, B. III, 14.

³ Zt. f. angew. Ch., 13, 1232 (1900).

⁴ „Кокс и химия“, 2—3, 186 (1931)

⁵ Zt. f. anal. Ch., 32, (1873).

⁶ Zt. f. ang. Ch., 18, 1560 (1905). Цитируем по Ф. Мулерт. „Сера в угле“. Перевод, Москва—Ленинград, стр. 42 (1932).

зующихся летучих продуктов, применял платиновый контакт¹. Методу Шен и Викюпюель сжигают уголь, смешанный с оксидом кобальта, смесью Эшка и перекисью натрия в струе кислорода². Недавно опубликованный метод Лернермана анализа угля, смешанного с содой и перекисью марганца в струе кислорода³, является в сущности видоизменением методов Шенка и Шена и Викюпюэля.

Лернерман сжигает пробу угля в печи Марса в струе кислорода, насыщенного водяными парами при температуре в 1000°, чем „сгорает не только летучая, но и несгорающая сера, потому что водяные пары действуют на образовавшиеся сульфиды разлагающе“⁴. Одной из последних работ в этой области является исследование Силиша и Зандке над определением содержания серы в органических веществах, в том числе и в угле, путем сжигания в струе воздуха при температуре красного кирпича, улавливания продуктов сгорания перекисью водорода и определения образовавшейся серной кислоты объемным или гравиметрическим путем⁵. Названные авторы просасывают через трубку сжигания струю воздуха и, чтобы освободить его от кислых паров, пропускают его через две промывных склянки с небольшим количеством воды; по видимому они не придают особого значения тому обстоятельству, что воздух при этом увлажняется; этому методу в образце бурого угля, содержавшем 0,95% серы, горючей серы оказалось 0,25% и в золе осталось 0,70%. Между тем известно, что во влажном кислороде сгорание происходит легче и при более низких температурах; так например, Зигфрид Гильперт применял сожжение во влажном кислороде для определения углерода в трудно сгорающих органических веществах, а также в карбидах марганца и магния различных сортах железа и стали⁶, а А. Шнеллер озолял струю влажного кислорода микроскопические срезы при столь низких температурах, что операцию можно было производить над предметом на стеклышке⁷. Мы применили метод сожжения во влажном кислороде к определению железа в техническом нигрозе⁸, при чем полное озоление трудно сгорающего в обычных условиях нигрозина, достигалось при столь низкой температуре, что всю операцию можно было провести на маленьком пламени спиртовой горелки. По существу метод Гемпеля,

¹ *Zt. f. ang. Ch.*, 22 441/43 (1909). Цитируем по Ф. Мулерт „Сера в угле“. Русск. перевод, Москва—Ленинград, стр. 42 (1932)

² *Ch. Zt.*, 50, 673 (1926).

³ *Ж. Хим. Пром.*, Том VIII, № 11—12, 1087 (1931)

⁴ Bericht 45 des Chemiker—Ausschusses d. Ver. deutscher Eisenhüttenleute. Цитируем по Ф. Мулерт, стр. 44.

⁵ *Zt. f. ang. Ch.*, 45, 130—132 (1932)

⁶ В. 46, 949 (1913)

⁷ В. 55, 2191 (1922)

⁸ Хотинский и Богомолов. Определение железа в техническом нигрозе. *Хим. Ж.*, 3—4 (1933).

упрощенный Пфейфером, а также сжигание в бомбе являются методами сжигания во влажном кислороде, но в последнем случае присоединяется еще и давление.

Естественно было попытаться приложить метод сожжения угля во влажном кислороде, так как при этом легко достигается полное озоление, а в образующихся продуктах сгорания можно определить содержание серы: для поглощения образующегося сернистого газа и его окисления мы применяли трехпроцентный перекись водорода или раствор гипохлорита натрия. Количество серной кислоты может быть определено, как весовым, так и объемным путем, что значительно ускоряет процесс анализа.

Таким образом мы рассчитывали получить одновременно количество золы и количество горючей серы. Однако, опыт показал, что при таком методе сожжения сера выгорает почти полностью, и в золе остаются ничтожные количества. Это можно объяснить тем, что имеющиеся в угле сульфаты восстанавливаются углем в сульфиды, которые при температуре опыта во влажном кислороде не окисляются, а выгорают.

Часть экспериментальная

Лодочка с навеской угля помещалась в стеклянную трубку 25 см длины и 1,5 см в диаметре с оттянутым концом; широкий конец трубки сообщался при помощи пробки со вставленной в нее трубочкой с газометром, наполненным кислородом; между газометром и трубкой для сожжения помещалась склянка Дрекселя с водой. Оттянутый конец трубки сообщался с поглощательной склянкой с перекисью водорода или раствором гипохлорита натрия; раствор гипохлорита получался обменным разложением белильной извести с содой.

В случае применения перекиси водорода, избыток ее разрушался кипячением, в случае применения гипохлорита, его избыток разрушался прибавлением соляной кислоты. Для количественного определения образовавшейся серной кислоты применяли бензидиновый метод по Рашигу¹: серная кислота осаждалась в форме сернокислого бензидина и количество связанной с бензидином серной кислоты определялось титрованием $\frac{1}{10}$ N NaOH. Так как для сожжения брался уголь с известным содержанием серы, которое предварительно определялось Эшка, количества перекиси водорода или гипохлорита применялись такие, чтобы оставался небольшой избыток: это особенно важно при применении гипохлорита, так как при содержании в исследуемом растворе больше 5 молекул щелочных солей и больше 10 молекул HCl на одну молекулу H₂SO₄, бензидиновый метод дает неточные результаты². В конце ставилась контрольная склянка с поглотителем.

¹ Lunge—Berl, Chemisch—Technische Untersuchungen, B. I, 711.

² I. c., 712.

Сжигание угля в струе влажного кислорода производится медленным нагреванием на маленьком огне. При более сильном нагревании трубка наполняется желтоватым дымом и на ее стенках осаждаются смолистые продукты; в таких случаях содержание серы оказывалось более низким: в этих условиях, очевидно, образуются летучие серу-содержащие продукты, которые не только сгорают.

Если вести сжигание угля более медленно, не давая ему накаливаться, он сгорает полностью, не образуя дыма и не давая налетов на трубке: в нагреваемом месте иногда появляются красные точки, но регулируя нагрев и приток кислорода легко не дать распространиться красному калению; в этих условиях сжигание продолжается 1—2 часа в зависимости от навески и качества угля. По взвешивании лодочки с золой, нагревание в струе кислорода повторялось в течение 20—25 минут, после чего снова производилось взвешивание: как правило, между первым и вторым взвешиванием не было разницы, то есть сжигание заканчивалось в один прием. По окончании сжигания, на всякий случай, лодочка с золой и также часть трубки после лодочки прокаливались сильнее.

Для определения серы, оставшейся в золе, зола нагревалась соляной кислотой и в полученном растворе определялась серая кислота тем же методом, как и при определении горючей серы. Но так как в золе содержится железо, а присутствие феррионов вредит точности бензидинового метода, к раствору перед осаждением бензидином прибавлялось 0,5 г хлористого гидросиламина, чтобы парализовать вредное влияние ферри-ионов¹.

Для ориентировочных опытов был подвергнут сжиганию уголь с содержанием 2,54% серы (среднее из двух определений Эшкэ). Результаты приведены в следующей таблице (титр раствора едкого натра=0,003016).

Навеска	Зола	NaOH (определение сгоревшей серы)	NaOH (определение серы в золе)	Сгоревшая сера в %/о	Серя в золе в %/о
0,4246	—	8,1	0,3	2,31	0,08
0,4156	—	8,0	0,3	2,33	0,09

Поглотителем служил раствор гипохлорита натрия. Результаты опыта показывают, что в золе остаются количества серы, лежащие в пределах ошибки опыта, количества сгоревшей серы в двух опытах хорошо совпадают, но расхождение с данными Эшкэ довольно велико (в среднем на 0,22%, если пренебречь количеством серы, оставшейся в золе, если же учесть эту серу, расхождение получается на 0,14%).

¹ Lunge—Berl, B. I, 712.

Для следующей серии опытов был взят уголь с содержанием серы 2,52% (по Эшка). Результаты приведены в таблице (титр едкого натра = 0,0018317):

Навеска	Зола в %/о	NaOH (определение сгоревшей серы)	NaOH (определение серы в золе)	Сгоревшая сера в %/о	Серя в %/о
0,6054	8,92	19,6	0,6	2,38	0,07
0,5965	8,88	19,3	0,7	2,37	0,09
0,6316	—	19,8	0,7	2,30	0,08
0,6400	8,72	20,5	0,8	2,35	0,09

Поглотителем также служил раствор гипохлорита натрия. Совпадение результатов вполне удовлетворительное, но количество серы получается ниже, чем по Эшка в среднем на 0,17% если пренебречь количеством серы, оставшейся в золе; если учесть и это количество, расхождение всего на 0,09%.

Для следующей серии опытов был взят уголь с высоким содержанием серы: 5,14% (среднее из четырех определений по Эшка). И в этом случае в золе оставались количества серы лежащие в пределах ошибки опыта и совпадение между собой результатов отдельных определений вполне удовлетворительное; однако, при применении в качестве поглотителя раствора гипохлорита натрия получались слишком низкие по сравнению с методом Эшка результаты, что побудило нас заменить этот поглотитель трехпроцентной перекисью водорода: в этом случае результаты значительно приблизились к получаемым по методу Эшка. Это можно объяснить тем, что при большом содержании серы приходится брать много гипохлорита, необходимый избыток которого трудно регулировать, вследствие чего вводится большое количество щелочных солей и соляной кислоты, что вредит точности бензидинового метода. Результаты этой серии опытов приведены в следующей таблице (титр едкого натра = 0,00317):

Навеска	Зола в %/о	NaOH (определение сгоревшей серы)	NaOH (определение серы в золе)	Сгоревшая сера в %/о	Серя в %/о
Поглощение раствором гипохлорита натрия					
0,3500	12,32	—	0,2	—	0,07
0,3411	—	13,4	—	4,75	—
0,5080	12,42	20,1	0,3	4,78	0,08
Поглощение перекисью водорода					
0,4972	12,35	20,6	—	5,01	—
0,5842	—	23,8	—	4,92	—
0,4700	—	19,5	—	5,01	—

Для определения количества серы в золе трёх последних сожженных навесок, была смешана зола всех трех, взята навеска 0,1352 г и в ней было найдено количество серы, соответствующее 0,6 см³ едкого натра, что в пересчете на уголь (считая, что в нем золы 12,35%) составляет в среднем 0,07%, величина, совпадающая с прежними определениями.

Как видно из таблицы, в опытах, где поглощение производилось перекисью водорода, результаты получились ниже, чем по Эшка, в среднем на 0,16%, а если учесть содержание серы в золе всего на 0,09%. Считая что слишком низкие результаты, полученные при поглощении гипохлоритом, объясняются непригодностью бензидинового метода определения серной кислоты при применении гипохлорита в качестве поглотителя, мы повторили опыт с тем же образцом угля, но применив весовое определение серной кислоты после поглощения продуктов горения угля гипохлоритом.

После сжигания 0,5423 г угля было получено 0,2048 г BaSO₄, что соответствует 5,19% серы, то есть полное совпадение с данными полученными по Эшка.

Полученные нами результаты дают возможность заключить, что сжиганием угля при низких температурах в струе влажного кислорода можно одновременно определить количество золы и серы, так как в золе остаются ничтожные, лежащие в пределах ошибки опыта количества серы; при поглощении продуктов горения раствором гипохлорита, целесообразно определять количество образовавшейся серной кислоты весовым путем; при применении в качестве поглотителя перекиси водорода, объемное определение дает близкие к полученным другими методами результаты.

В случае надобности, после взвешивания золы, из нее можно извлечь содержащиеся в ней сульфаты и присоединив их к продуктам, образовавшимся из сгоревшей серы, получить более точные результаты.

Надйшло до редакцї
5/IV 1933 p.

DIE GLEICHZEITIGE BESTIMMUNG VON ASCHE—UND SCHWEFEL IN DER KOHLE.

E. Khotinsky und V. Bogomolov.

Die von uns erhaltenen Ergebnisse geben uns die Möglichkeit anzunehmen, dass durch Verbrennung der Kohle bei niedrigen Temperaturen in einem Strom feuchten Sauerstoffes die Aschen— und Schwefelmengen bestimmen kann, da in der Asche geringe, in den Grenzen der Versuchsfehler liegende, Schwefelmengen verbleiben.

Bei der Absorption der Verbrennungsprodukte durch eine Hypochloritlösung ist es zweckmassig die Menge der gebildeten Schwefelsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen, bei Verwendung von Wasserstoffperoxyd als Absorbent gibt die titrimetrische Bestimmung Resultaten, die den durch gewichtsanalytische Methoden sehr nahe liegen. Falls nötig, können aus der Asche nach Abwägung derselben die in ihr enthaltenen Sulfate ausgezogen werden und nach Hinzufügen dieses Auszug zu den aus dem verbrannten Schweiß gebildeten Produkten kann man noch genauere Resultate zu erhalten

В. Я. Богомолов
химический институт
химии
физико-химико-математического института

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ТЕХНИЧЕСКОМ НИГРОЗИНЕ

Е. С. Хотинский и В. Я. Богомолов

Химико-исследовательский институт химии, лаборатория органической химии
физико-химико-математического института)

Близкие по своему строению к индулиям нигрозины получают продолжительным нагреванием анилина, солянокислого ильина и нитробензола в присутствии железных стружек. Вследствие этого, хотя железо не входит в состав нигрозина, химический нигрозин всегда содержит примесь железа и определение этой примеси может представлять интерес для контроля производства.

Для этой цели обычно навеску нигрозина прокаливают в тигле на сильных горелках или в муфельной печи до полного сгорания органического вещества и в полученной золе определяют количество железа. Но такой метод определения представляет значительные затруднения и требует много времени, так как нигрозин относится к трудно сгорающим веществам и для того чтобы перевести золу до постоянного веса, ее приходится смачивать азотной кислотой, чтобы облегчить сгорание оставшихся частичек угля, и операция эта иногда продолжается десятки часов. С другой стороны, образующаяся в золе окись железа при продолжительном прокаливании до высокой температуры переходит в труднорастворимое в соляной кислоте состояние, и извлечение железа из золы также представляет затруднения.

Естественно поэтому, что для того чтобы облегчить и ускорить определение железа в техническом нигрозине, прежде всего необходимо достигнуть полного озоления при возможно низкой температуре. Известно, что в влажном кислороде горение происходит легче и часто при значительно более низких температурах, чем в сухом.

Хотя применение влажного кислорода, насколько нам известно, не получило широкого распространения в аналитической химии, однако, в литературе на этот счет имеются определенные указания. Так З и г ф р и д Г и л ь п е р т определял содержание кислорода в карбидах марганца и магния, а также в различных сортах железа и стали прямым сжиганием, но заменяя сухой кислород влажным¹: в то время как при обычном сжигании горение угля из стали происходило при 1200°, в влажном

¹ В., 46, 949 (1913).

кислороде удавалось провести эту операцию при 950° . В той же работе Гильперт описывает применение влажного кислорода для определения углерода в органических соединениях, при чем отмечает, что это наиболее целесообразно при сжигании трудно сжигаемых азотсодержащих веществ и в качестве примера приводит сжигание гипуровой кислоты, которое при обычных методах дает почти на 1% меньше углерода, так как часть углерода переходит в трудно сжигаемую форму и остается в слое окиси меди. Производя сжигание гипуровой кислоты обычным путем, но заменив в конце сжигания сухой кислород влажным, Гильперт получал точные результаты; подобным же образом им были сожжены гликоколь, аллоксан, карбазол и фенилфосфорная кислота. Определение углерода обычными методами в фенилфосфорной кислоте представляет особые затруднения, так как образующаяся метафосфорная кислота обволакивает частички угля: в влажном кислороде Гильперт достигал вполне точных результатов.

Наконец, в той же работе Гильперт указывает, что и в количественном анализе сжигание частичек угля, остающихся в прокаливаемых осадках после озоления фильтра, достигается гораздо быстрее нагреванием этих осадков в тиглях Розе в струе влажного воздуха.

Впоследствии А. Шнеллер применял сжигание в влажном кислороде для озоления микроскопических срезов¹, при чем сгорание происходит при столь низкой температуре, что его можно было производить на предметном стеклышке.

Таким образом, нелетучий уголь сгорает очень легко и при низких температурах во влажном кислороде, летучие же продукты сгорают в соприкосновении с слоем раскаленной окиси меди в трубке для сжигания. Так как для определения железа в техническом нигрозиине, его нужно озолить, при чем можно не заботиться о полном сгорании летучих продуктов, мы, для этой цели, применили осторожное нагревание нигрозиина, нанесенного тонким слоем в лодочку для сжигания, в медленной струе влажного кислорода: в этих условиях можно сжечь нигрозин в короткий промежуток времени, на очень маленьком пламени, не доводя трубку даже до красного каления, а полученную при этом зола легко растворяется в разбавленной соляной кислоте (1:1) при нагревании на водяной бане; содержащее в растворе железо мы определяли титрованием по методу Циригерманна - Рейнгаардта.

Часть экспериментальная

Сжигание производилось в стеклянной трубке 25 см длиной и 1,5 см в диаметре с оттянутым концом: в трубку вводилась лодочка с нигрозином, широкое отверстие трубки закрывалось

¹ В., 55, 2191 (1922).

пробкой с вставленной в нее стеклянной трубочкой, которая, при помощи каучуковой трубочки примыкалась к промывалке Дрекселя, содержащей воду, через которую пропускаться кислород из газометра. В зависимости от размеров лодочки, навески нигрозина брались от 0,2 г до 0,5 г; успех опыта зависит, главным образом, от толщины слоя: если нигрозин лежит тонким слоем, сжигание происходит быстро и полно, если же слой недостаточно тонок, последние частички угля сгорают не сразу и приходится несколько раз повторять нагревание, чтобы довести до постоянного веса.

Нагревание производится осторожно, маленьким пламенем, и кислород пропускается медленной струей. Если вести нагревание осторожно, передвигая пламя горелки вдоль трубки по мере озоления нагретой части нигрозина, можно достигнуть полного озоления без воспламенения нагреваемого вещества. Полное озоление нигрозина, т. е. постоянный вес золы достигается в 40—60 минут; озоление можно произвести, пользуясь спиртовой лампочкой.

Озоление нигрозина сопровождается образованием белого дыма (продукты разложения) и появлением налетов белого, желтого и фиолетового цвета на стенках трубки; при нагревании трубки в местах, на которых появился налет, он частично сгорает, частично улетучивается. Качественное исследование этих налетов не обнаружило в них присутствия железа; таким образом, неполнота сгорания не влияет на точность определения железа, так как железо остается в золе, которая почти полностью и легко растворяется в соляной кислоте (1:1), оставляя ничтожное количество белого нерастворимого осадка.

Определение количества золы и железа было произведено в трех образцах технического нигрозина: в водном, спиртовом и жировом.

Водный нигрозин

Легче всего озоляется водный нигрозин; если температура в нагреваемом месте повышается, появляются огненные точки и накал, если не удалить пламя или не уменьшить приток кислорода, быстро распространяется, вследствие чего иногда происходят вспышки и разбрызгивание вещества; наблюдая за тем, чтобы перегрева не было или прекращая его в момент появления огненных точек можно провести операцию без всяких помех.

За ходом озоления легко следить по изменению цвета содержимого лодочки, постепенно передвигая горелку вдоль лодочки. По охлаждении зола получается буро-красного цвета, характерного для окислов железа. Зола растворялась в соляной кислоте при нагревании на водяной бане и в полученном растворе железо определялось объемным методом по Циммерману-Рейгардту. Для титрования применялся раствор марганцово-

кислого калия, 1 см³ которого соответствовал 0,0006992 г железа. Результаты приведены в следующей таблице:

Навеска	Зола в г	Зола в %	Колич. см ³ КМnO ₄	Железо в %
0,6134	—	—	13,7	1,56
0,3786	0,0564	14,89	8,3	1,53
0,4993	0,0739	14,78	11,3	1,58

Эти данные относятся к воздушносыхому нигрозину, содержащему 7,68% влаги. Все определение железа в нигрозине может быть выполнено в течение полутора часа.

Спиртовый нигрозин

При нагревании спиртового нигрозина, даже очень осторожно, легко происходят местные вспышки, сопровождающиеся разбрызгиванием вещества; поэтому озоление приходится производить очень медленно и осторожно и не всегда удается благополучно провести операцию.

Однако, это затруднение можно устранить, если смешать нигрозин с хорошо отмытым и прокаленным кварцевым песком, не содержащим железа: на дно лодочки насыпают слой песка, затем тонкий слой хорошо измельченного нигрозина и сверху снова слой песка; в этих условиях озоление протекает также быстро и гладко, как и для водного нигрозина. За ходом операции можно следить по изменению цвета поверхности песка в нагреваемом месте поверхность песка темнеет вследствие образования продуктов разложения нигрозина; когда озоление закончено поверхность песка принимает первоначальный вид. По доведении содержимого лодочки до постоянного веса получают смесь песка и золы, из веса которой, зная вес взятого песка, находят вес золы.

Содержимое лодочки нагревают с соляной кислотой на водяной бане и перешедшее в раствор железо оттитровывают.

Результаты определений приведены в следующей таблице:

Навеска	Зола в г	Зола в %	Колич. см ³ КМnO ₄	Железо в %
0,3374	0,0231	6,84	19,9	4,12
0,3366	0,0227	6,74	20,0	4,15

Данные относятся к воздушносыхому нигрозину, содержащему 6,53% влаги.

Жировой нигрозин

Озоление жирового нигрозина затрудняется тем, что предварительно измельченный продукт легко сплавляется, вследствие чего очень замедляется его сгорание. Поэтому смешение жирового нигрозина с песком необходимо; озоление и определение железа производилось так же, как в предыдущем случае; результаты приведены в следующей таблице.

Навеска	Зола в г	Зола в %	Колич. см ³ KMnO ₄	Железо в 0/0%
0,4062	0,0422	10,34	33,0	5,68
0,3140	0,0317	10,09	25,0	5,57

Данные относятся к воздушносухому нигрозину, содержащему 4,64% влаги.

Аналізу подвергались случайные, имевшиеся в лаборатории образцы нигрозина, так что данные трех приведенных таблиц не могут служить для сравнения трех сортов нигрозина одной и той же партии.

Был поставлен опыт озоления нигрозина в струе влажного воздуха: результаты получаются положительные, но продолжительность опыта очень велика; к применению влажного воздуха можно, следовательно, прибегать лишь в случае невозможности применения кислорода.

Надійшло до редакції
5/IV 1933 р.

ОКИСЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО ГАЗА НИТРОЗОЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Э. К. Лопатто и А. М. Савинаев.

Из лаборатории Украинского научно-исследовательского химического института, лаборатория минеральной технологии).

Введение

Работы последних лет в области интенсификации процесса производства серной кислоты выдвинули ряд новых тем для исследования этого процесса.

При все возрастающей потребности в серной кислоте для нужд других развивающихся отраслей промышленности, принятые методы производства серной кислоты не могут удовлетворить этой потребности без строительства новых предприятий и, следовательно, вложения значительных средств. Поэтому теперь, во второй пятилетке вопросы возможной интенсификации процесса производства серной кислоты на существующих системах, упрощения самой схемы производства, применения и освоения промышленностью новых методов работы, являются неотложными вопросами дня, подлежащими безусловному и скорейшему разрешению. Съезд по вопросам производства серной кислоты, состоявшийся в декабре месяце 1932 г. в Москве при Гипрохиме, является первым вестником проникновения новых идей производства серной кислоты.

До последнего времени основными теориями в производстве серной кислоты были:

- 1) теория Берцелиуса—окисление SO_2 в газовой фазе.
- 2) теория Лунге, допускающая образование промежуточного соединения—нитрозил серной кислоты.
- 3) теория Грера и др., основанная на изучении равновесия компонентов преимущественно в газовой фазе.

Наиболее характерным для всех авторов является равнение на наиболее медленную реакцию—в данном случае окисление NO и отсюда определение скорости окисления SO_2 . Колоссальные объемы камер и башен являются следствием указанного изучения реакций окисления SO_2 и при принятых методах производства являются вполне необходимыми, так как для окисления NO необходимо значительное время, а следовательно соответствующий объем аппаратуры. Поэтому реакция окисления

NO изучена всесторонне, выведен ряд констант и даны уравнения для решения условий окисления в любом направлении¹. Развитием учения Лунге являются весьма обстоятельные работы по определению упругости пара нитрозы и равновесий с серной кислотой, окислами азота и азотной кислотой².

По теории башенного процесса работ почти нет, если не считать ряд статей Петерсена и др., носящих более экспериментальный характер, чем теоретический³. Не вдаваясь в критическую разборку и оценку всех теорий, необходимо отметить, что при всех методах интенсификации процесса производства, известных в настоящее время, бесспорным является положение, что производительность данного аппарата пропорциональна поверхности соприкосновения жидкой и газообразной фазы. Поэтому наиболее интенсивно работающими аппаратами в системах являются башни Гловера, производционные башни и всевозможного рода смесительные аппараты—интенсификаторы—волчки Келлера, ящики Шмиделя и проч. Рассмотрение работы этих приборов и попытки теоретического обоснования принципа их работы, приводит к заключению, что пора отказаться изучать и рассматривать процесс получения серной кислоты, как протекающий, главным образом, в газовой фазе. Необходимо теоретически и практически переключиться на изучение процесса в жидкой фазе, что и намечено провести в лаборатории минеральной технологии Украинского научно-исследовательского института при разработке данной темы.

Описание прибора и методов работы

При выборе метода работы и конструировании прибора, нашей основной целью было стремление создать такие условия соприкосновения газа и жидкости, при которых можно было бы иметь максимум уверенности в отсутствии в газовой фазе сернистого газа. В своей работе мы остановились на двух методах работы, из коих пока проверяем второй. Первый метод заключается в использовании принципа работы эмульсора, как аппарата для получения достаточного контакта обеих фаз.

В башмак эмульсора вводится под соответствующим давлением, в зависимости от высоты подачи и степени его погружения в кислоту, смесь SO₂ с воздухом. Рабочей жидкостью является нитроза. Поступающая смесь газов разделяется на ряд мелких пузырьков, и эмульсер начинает действовать и подавать нитрозу вверху расположенный напорный бак, где происходит разделение газа от жидкости. Сернистый газ, растворяясь в нитрозе, окисляется до серной кислоты, нитроза стекает обратно вниз

¹ Берль. „К вопросу об окислении NO“. Ж. Хим. Пром., № 11 (1932). Грер, „Исследование механизма образования серной к-ты“, Ж. Хим. Пром. (1926)

² Zt. f. angew. Ch., 51 (1932), „О гидролизе нитрозы“.

³ Статьи в Ch. Zt. за 1911 г.

и обеспечивает таким путем постоянную циркуляцию. Обработанные газы выводятся в атмосферу, либо на дальнейшую переработку.

Второй метод основан на принципе действия гидравлического компрессора. Общий вид установки изображен на прилагаемом снимке.

Прибор состоит из инжектора, в наших опытах обычной

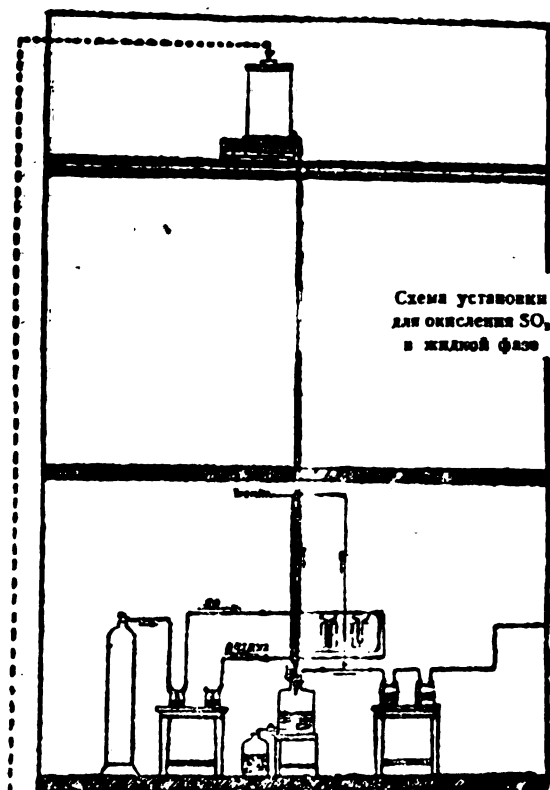


Схема установки
для окисления SO_2
в жидкой фазе

Рис. 1

лабораторной стеклянной трюпки. В трюпку поступает нитроза из вышерасположенного напорного бака под давлением одной атмосферы, поскольку разность уровней бака и трюпки составляет 4¹/₂ метра (удельный вес кислоты до 1,7). Трюпка засасывает смесь SO_2 и воздуха в соотношении печных газов. Количество воздуха и SO_2 измерялось калиброванными реометрами и таким образом можно было произвольно придерживаться желаемого процентного соотношения SO_2 и воздуха. Реакционным пространством прибора является стеклянная трубка, присоединенная непосредственно к выходной трубке трюпки. Нижний конец реакционной трубки через каучуковую пробку вводился в склянку с тубулусом, являющимся сосудом для разделения газа и жидкости.

В гидравлическом компрессоре это разделение осуществляется в колоколе, в котором выделяющийся газ оказывается под давлением столба жидкости, равного глубине погружения колокола и независящего от длины реакционной трубки. Для упрощения прибора мы этот колокол заменили склянкой. Бачек, расположенный над трюпкой, вмещал 100 л. Нитроза из бачка поступала в трюпку, где засасывалось определенное количество газа. Смесь пузырьков газа с кислотой по реакционной трубке стекала в раздел-

тельную склянку, откуда кислота выводилась через нижний тубулус, а газ через пропущенную в пробку вертикальную трубку отводился на анализ. Наш выбор остановился на инжекторе потому что инжектор позволяет выгодно использовать его свойства в желаемых нам направлениях, а именно:

1. инжектор даст почти идеальное смешение (эмульсию) газа с жидкостью;

2. инжектор работает в верхней своей части как всасывающий, а в нижней части как нагнетательный аппарат и может служить таким образом для перемещения газа в дальнейшую аппаратуру; давление газа возможно произвольно изменять

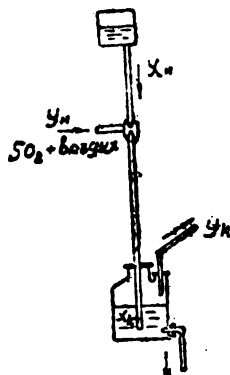
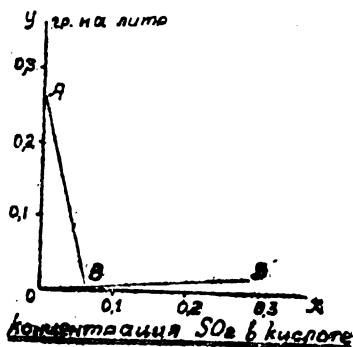


Рис. 2

погружением делительного кодокола в кислоту на различную глубину;

3. соотношение массы кислоты (нитрозы) и газа исключает всякую возможность протекания реакций восстановления по терру и дает гарантию полного и почти мгновенного растворения SO_2 .

Эти благоприятные соотношения газа и жидкости сохраняются также и при работе по первому методу (эмульсера).

Кроме того благодаря незначительной получающейся при том концентрации SO_2 в кислоте и при применении умышленно слабых растворов нитрозы, мы создавали благоприятные условия для понижения упругости паров со стороны компонентов O_2 и нитрозы. Вытекающая из нижней склянки кислота замедлялась и таким образом определялась скорость истечения кислоты. Скорость истечения кислоты регулировалась зажимом о ф м а н а, поставленным перед тромпой. Регулировать количество поступающей кислоты без уменьшения всасывающей способности тромпы удавалось в пределах 25%. В уходящих газах O_2 определялось методом Рашига (с прибавлением уксусно-натриевого натрия). Для создания определенного температурного режима, нитрозы предварительно подогревалась в свинцовой

чаше. Продолжительность одного опыта определялась емкостью верхнего напорного бачка, т. е. временем истечения всего количества кислоты и таким образом средняя продолжительность опыта составляла 20—25 минут.

Экспериментальная часть

До испытания прибора на нитрозе был поставлен контрольный опыт на воде, давший 99% растворения SO_2 .

Таблица 1

Опыт на воде; скорость воды 6 л в минуту

№№	Длина реакт. трубки см	Объем реакт. пространства	Расход л/мин.		% SO_2	% SO_2 у выхода	Степень растворения
			Воздух	SO_2			
1	246,3	130	1,85	0,13	6,5	0,06	99%

Во всех нижеописываемых опытах скорость истечения кислоты выдерживалась 3 л в минуту. Скорость газа 1,43 л в минуту (воздух — 1,3; SO_2 — 0,13), содержание SO_2 — 9,1 объемных процента. После первых ориентировочных опытов на нитрозе давших полную переработку SO_2 , мы поставили первую серию опытов на кислоте, не содержащей окислов азота. Эти опыты должны были дать нам данные о степени растворения SO_2 в кислоте в условиях работы нашего прибора. Для большей наглядности мы поставили эти опыты с различными объемами реакционного пространства, постепенно укорачивая реакционную трубку и не меняя количества поступающей в тропу кислоты. Таким путем постепенно мы уменьшали время соприкосновения газа с кислотой. Полученные данные отражены в таблице 2.

Таблица 2

Скорость кислоты 3 л в минуту, Т. 15° С, кислота 56—57° Ве

№№	Длина реакт. трубки в см	Объем реакт. пространства в см ³	% SO_2 в отход. газах	Степень поглощ. SO_2 в %	Время соприкосновения газа с кислотой
1	264,5	130	0	100	1,75 сек.
2	246,3	130	0	100	1,75 .
3	100	52	0,02	99,7	0,71 .
4	30	15,6	0,13	98,7	0,21 .
5	30	15,6	0,13	98,7	0,21 .

По условиям опыта и места мы не могли идти на большее сокращение реакционной трубки.

Для более полной картины условий поглощения SO_2 , была оставлена вторая серия опытов растворения SO_2 в кислоте той же концентрацией и при минимальном объеме реакционного пространства (длина трубки составляла 30 см), но при различных температурах в пределах от 15 до 50° С.

Таблица 3

Длина реакционной трубки 30 см

№№	Температура кислоты	% SO_2 в отходящих газах	Степень растворения в %
1	15° С	0,130	98,7
2	15 .	0,130	98,7
3	30 .	0,616	93,84
4	30 .	0,770	92,36
5	40 .	0,840	91,60
6	50 .	0,646	93,54
7	50 .	0,654	93,16

Из таблицы 3 видим, что даже при повышении температуры до 50°, степень растворения не спускается ниже 92%.

Получив данные о характере растворения SO_2 в чистой кислоте, мы приступили к опытам с нитрозой. Работу на нитрозе мы вели на кислоте различной концентрации при различных температурах и во всех случаях при минимальном объеме реакционного пространства.

Таблица 4

Кислота 50°

№№	Температура кислоты	% SO_2 в отходящих газах	% переработки SO_2	Анализ нитрозы в г на л	
				N_2O_3	N_2O_5
1	20° С	0	100	1,12	23,5
2	30 .	0	100	"	"
3	40 .	0	100	"	"
4	50 .	0	100	0,072	22,98

Отсутствие проскока SO_2 является показателем полного окисления SO_2 при данной крепости кислоты. Нитрозность кислоты во всех опытах на основаниях вышеизложенных соображений незначительная.

Наличие значительного сравнительно количества азотной кислоты делало эти опыты недостаточно показательными (HNO_3 в серной кислоте является испытанным окислителем SO_2) и поэтому был поставлен ряд опытов в тех же условиях, но кислотой различной концентрации.

Таблица 5

Температура кислоты 50°

№№	Крепость кислоты в ° Вё	% SO_2 в отходящих газах	% переработки SO_2	Нитрозность в г на л	
				N_2O_3	N_2O_5
1	53	0	100	—	—
2	56	0	100	3,02	13,37
3	59	0,21	—	3,04	16,41
4	59	0,16	—	—	—

Неполное поглощение SO_2 кислотой в 59° Вё побудило нас поставить дополнительные опыты с кислотой этой крепости но при различных температурах.

Таблица 6

Кислота 59° Вё

№№	Температура кислоты	% SO_2 в отработанных газах
1	50°	0,16
2	40°	0,14
3	30°	0,137
4	15°	0

Данные этой таблицы указывают несколько сниженную переработку SO_2 при повышенной температуре, что находится в прямой зависимости от уменьшения растворимости SO_2 в кислоте с повышением температуры.

Однако, учитывая, что во всех наших опытах приходилось работать с нитрозой незначительной концентрации, не следует ухудшения переработки SO_2 в последнем случае целиком отнести за счет температурных условий. Денитрация нитрозы, следовательно окисление SO_2 должны протекать вполне при повышенной температуре до известного предела и при соответствующей концентрации нитрозы по содержанию окислов азота. Все остальные полученные нами данные дают прямое указание

значение, при окислении SO_2 , концентрации кислоты и нитрозы. В этом направлении необходимо провести ряд дополнительных опытов.

На основании этих предварительных опытов, очевидно, насколько интенсивно протекает окисление SO_2 в жидкой фазе. Пересчет количества образующейся H_2SO_4 на 1 м³ реакционного пространства дает грандиозные цифры, приведенные в таблице 7. При допущении даже, что с укрупнением установки интенсивность снизится в несколько раз, все же получаем аппарат производительностью, превосходящей во много раз все что-либо известное до сего времени.

Таблица 7

Скорость кислоты 3—4 л в минуту

№	Длина реакц. трубки	Объем реакц. трубки	Кол. SO_2 л/мин.	% переработки SO_2	Выработка H_2SO_4 кг/сут.	Интенсивность кг/м ³
1	246,3	130	0,13	100	0,73	5610
2	30	15,6	0,13	100	0,73	46150

Столь высокая интенсивность прибора может быть объяснена соблюдением всех условий, необходимых для ускорения реакций окисления SO_2 : тесный контакт газов и жидкости, как следствие, мгновенное растворение SO_2 в нитрозе и проведение ким путем реакции в жидкой фазе, при благоприятном соотношении количеств орошающей кислоты и газов. Наша работа является далеко не законченной. Здесь уместным является отметить, что вопрос о форме, в какой выделяются окислы азота, является не изученным, и в этом направлении ставится ряд специальных опытов. При всех наших опытах, особенно при применении кислоты концентрации ниже 75% моногидрата, в делительной склянке наблюдалось значительное выделение бурых окислов азота, свидетельствующее о денитрации нитрозы. При работе с более концентрированной кислотой выделение окислов азота значительно меньше.

Помимо концентрации кислоты значительную роль играет поддержание окислов азота (крепость нитрозы) и форма, в которой находятся окислы азота.

Чрезвычайно интересные указания в этом отношении имеются в работе Я. М. Дейча, опубликованной в журнале „Химстрой“ № 8—9 за 1932 г.), где имеются определенные указания на возможность окисления SO_2 в жидкой фазе нитрозой без выделения окислов азота. Подтверждение этих наблюдений позволит еще в более широком масштабе применить принцип инжекционного метода для окисления SO_2 .

Расчетная часть.

Как было указано, в литературе почти не имеется никаких данных по теории окисления SO_2 в жидкой фазе, и поскольку теоретическая и экспериментальная разработка этих вопросов нами намечается, мы пока ограничиваемся некоторыми подсчетами, характеризующими работу нашего прибора, как абсорбера для газа и дадим сравнительную оценку его работы с другими аппаратами для интенсивного процесса производства серной кислоты.

Наши эксперименты, проведенные с изменением величины реакционного пространства, настоятельно диктуют необходимость более подробно заняться изучением прежде всего абсорбции SO_2 серной кислоты, а затем вопросами окисления. Ближайшей нашей задачей при расчете аппарата является определение его работы, как абсорбера и, следовательно, определение деперфорности части газа путем расчета поверхности соприкосновения газа с жидкостью и определения диаметра пузырьков газа, задерживаемого троппой. Абсорбция SO_2 водой изучена довольно полно, имеется ряд данных по константам, выведено уравнение равновесия и выходит ряд новых работ, посвященных этому вопросу.

По абсорбции SO_2 кислотой нет почти никаких данных, поэтому мы ведем расчет по воде на основе данных, приведенных в таблице 1.

Расход воды	6 л в минуту	= 360 л/ч
" воздуха	13 " "	= 78 "
" SO_2	0,13 " "	= 7,8 "

Расчет нашего прибора как абсорбера ведем по Фокки и Павлову „Методы расчета типовой химической аппаратуры“, стр. 9.

Приняв обозначения Y_n, Y_k концентрации в г SO_2 на л воздуха в начале и конце абсорбции и X_n, X_k тоже в г SO_2 в кислоте, находим значения для этих концентраций. Ввиду значительных значений для x при концентрации SO_2 в 9,1% мы условно при определении движущей силы абсорбции принимаем значение Y_p (равновесной концентрации) равным 0, тогда

SO_2 в начальном газе — 9,1%

SO_2 в конечном газе — 0,06%

$$\text{на 1 л воздуха } Y_n = \frac{9,1 \times 2,68}{90,9} = 0,268 \text{ г}$$

$$\text{на 1 л воздуха } Y_k = \frac{0,06 \times 2,68}{99,94} = 0,00162 \text{ г}$$

$$\text{на 1 л кислоты } X_n = 0$$

$$\text{на 1 л кислоты } X_k = \frac{g(Y_n - Y_k)}{L} + X_n =$$

$$= \frac{78(0,268 - 0,00162)}{360} = 0,0577 \text{ г}$$

В уравнении $g(Y_n - Y_k) = L(X_n - X_k)$, g — количество воздуха, L — к-во кислоты.

На диаграмме (рис. 2) OD изображает линию равновесия между жидкой и газообразной фазами. Рабочая линия AB почти совпадает с осью y . Движущая сила диффузии вначале реакционного пространства:

$$F = Y_n - Y_p = 0,268 - 0 = 0,268.$$

$$\text{в конце } F_k = Y_k - Y_p = 0,00162 - 0 = 0,00162.$$

Среднее значение:

$$F_{\text{ср}} = \frac{F_n + F_k}{2} = \frac{0,268 + 0,00162}{2} = 0,1348,$$

Из уравнения скорости диффузии

$$g(Y_n - Y_k) = L(x_n - x_k) = KAIF,$$

где K — коэфф. скорости диффузии на 1 м^2 поверхности соприкосновения фаз в 1 час,

a — поверхность соприкосновения на 1 м^3 реакционного пространства.

A — сечение реакционного пространства в м^2 ,

l — высота колонны,

находим значение a :

$$a = \frac{0 \cdot (Y_n - Y_k)}{KA};$$

Значение K для SO_2 , если пренебречь сопротивлением жидкой пленки, равняется $0,7 - 0,8 \text{ кг}$ на 1 м^2 в час.

Находим величину поверхности на 1 м^3 нашей реакционной трубки:

$$a = \frac{78(0,268 - 0,00162)}{750 \times 0,00013 \times 0,1343} = 1600 \text{ м}^2$$

Эта цифра дает полную характеристику применяемого нами метода и ясно указывает на его преимущества перед методом ведения процесса в башнях с насадкой, где наиболее развитой поверхностью можно считать $40 - 160 \text{ м}^2$ на 1 м^3 насадки.

В начале реакционной трубки газ составляет:

$$\frac{85,8 \times 100}{85,8 + 360} = 19,2 \%$$

общего объема смеси газа с жидкостью, т. е. $\frac{19,2}{100} = 0,192 \text{ м}^3$

на 1 м^3 смеси.

$$\text{В конце } \frac{78 \times 100}{78 + 360} = 17,8\%,$$

или $0,178 \text{ м}^3$ на 1 м^3 смеси. В среднем на 1 м^3 смеси газа жидкости приходится: $\frac{0,192 + 0,178}{2} = 0,185 \text{ м}^3$ газа с поверхностью $a = 1600 \text{ м}^2$.

$$\text{Объем шара } V = \frac{4\pi R^3}{3}$$

$$\text{Поверхность } S = 4\pi R^2$$

Общий объем всех пузырьков газа при количестве n $V = \frac{4}{3}\pi R^3 \cdot n$.

$$\text{Общая поверхность всех пузырьков } Q = 4\pi R^2 n,$$

$$\text{откуда } R = \frac{3 \cdot V}{Q}.$$

Радиус пузырька в нашем случае $R = \frac{3 \cdot 0,185}{1600} = 0,00035 \text{ м} = 0,35 \text{ мм}$.

Приведенный расчет показывает, насколько совершенным является изучаемый нами метод.

Ни одна из известных насадок не дает столь значительной поверхности соприкосновения, равным образом даже наилучшие распылители для жидкости, дающие туманнообразные распыления, дают меньший эффект, поскольку при значительной высоте поглотительных башен туман брызг жидкости легко собирается в крупные капли. Технически не разрешенная проблема мелкого распыления жидкости является основной причиной невозможности пока осуществить блестящую идею Н. Ф. Юшвица по абсорбции окислов азота распыленной кислотой в полых башнях, взамен башен с насадкой; проведенные лабораторные опыты вполне себя оправдали, и одна полая башня при распылении кислоты на капли диаметром $0,2 \text{ мм}$ по расчету заменяет 3 башни Гей-Люссака обычной Петерсбургской системы. Из приведенных данных видим особенности работы инжектора, и могут быть выведены количественные отношения между жидкой и газовой фазой, лишние раз подтверждающие значение орошения в деле интенсификации процесса.

Анализ работы под этим углом зрения отдельных башенных систем позволяет вывести и сделать любопытное заключение. В таблице 8 приведены данные, характеризующие работу нескольких заводов, на основе материалов обследования и наблюдений за их работой.

Таблица 8

№№		Аппарат инжек. типа	Эмульсер	Крсл. химик башня 2	Конст. ка- мер. систе- мы Гловер	Башни Ч. Х. 3.		
						2	2	
1	К-во орош. кислоты кг-час	408	408	26530	4117	4160	9162	16870
2	„ газа м ³ час	0,085	0,75	—	1855	—	—	—
3	„ кг-час с. к.	—	—	—	2600	—	—	—
4	„ SO ₂ кг-ч.	0,021	0,174	696	374	2015	1778	938
5	Расх. к-ты кг на 1 м ³ га- за-ч.	4800	544	—	2,2	0,451	1,05	1,87
6	Расх. на 1 кг в час	19450	2344	38	11,1	2,0	5,3	17,9
7	Расх. SO ₂ на 100 кг-орош. кислоты	0,005	0,042	2,61	9,09	50,0	19,0	5,5
8	% SO ₂ у входа в аппарат..	9,1	—	5,32	6,9	8,68	7,61	4,01
9	% SO ₂ у выхода	0,1	—	—	4,65	7,61	4,01	0,24
10	% переработки	100	—	35	32,5	12,09	46,1	94
11	Расход серн. к-ты на 1 кг выраб. к-ты в сутки . . .	13268	—	925,2	22,2	17,0	11,3	18,8

Пропорциональность и зависимость переработки газа от количества орошающих кислот из приведенных данных очевидны. Особенно интересны данные в строке расход SO₂ на 100 кг сухой кислоты, характеризующие растворимость SO₂ в условиях, принятых на заводах соотношений газа к кислоте.

Растворимость SO₂ в кислоте составляет:

для кислоты крепости 49,4° Be' 4,82 г SO₂
 „ „ „ 57,7° „ 3,63 г „
 „ „ „ 61,1° „ 3,12 г „

В условиях работы башен при более высоких температурах, растворимость SO₂ естественно будет еще ниже. Из данных таблицы видно, что на одной системе при принятых нормах орошения не достигается соотношение кислоты к газу, достаточное для растворения всего количества SO₂, поступающего в башню.

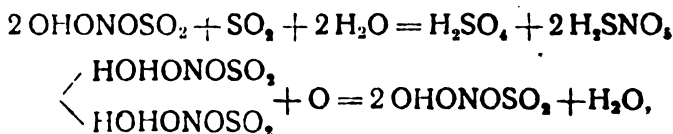
Исключение составляет башня завода „Красный Химик“, для которой низкая переработка SO₂ должна быть отнесена за счет, видимо, каких то недочетов в орошении, не обеспечивающих лежащего контакта фаз.

На основании этих примерных расчетов следует сделать вывод, что башенные системы работают на „голодной“ норме орошающих кислот и ведение башенного процесса, по крайней мере для большинства систем, далеко от работы на жидкой

фазе, являясь как бы переходной ступенью между камерным процессом и будущими действительно интенсивными системами с жидкой фазой.

Орошение в приборе инжекторного типа по данным той же таблицы далеко превосходит нормы полного растворения и в этом отношении необходимы конструктивные изменения, чтобы снизить этот расход кислоты на орошение. Считая, что нормальным принятым на башенных системах орошением является 60—100 кратное на 1 т кислоты, в приборе инжекторного типа имеем орошение в 130—200 раз большее. Однако, уменьшение высоты подъема в 4—5 раз и повышение интенсивности в 2000 раз компенсирует увеличенный расход энергии на перекачку кислоты.

Вопрос о механизме денитрации в условиях опыта и все вопросы, связанные с окислением окислов азота, и форме, в которой они выделяются, оставляются пока открытыми; поскольку в лаборатории Института продолжают в этом направлении экспериментальные работы, здесь уместно отметить, что если нам удастся создать условия для протекания реакций по Дейтону, т. е. провести окисление нитрозой без выделения окислов азота через синюю кислоту по реакции:



то применение аппарата инжекторного типа еще в большей степени открывает широкие перспективы в области интенсификации производства серной кислоты.

Выводы

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. применение принципа работы гидравлического компрессора и изучение его работы для применения при процессе абсорбции газов жидкостью, где требуется значительная поверхность соприкосновения, является заслуживающим внимания

2. применяемый в настоящей работе инжекторный метод получения серной кислоты является методом окисления нитрозой в жидкой фазе, открывающим широкие перспективы в деле интенсификации производства; поверхность соприкосновения газовой и жидкой фаз достигает по приблизительным подсчетам 1600 м^2 на 1 м^3 реакционного пространства при диаметре пузырьков газа в пределах до $0,35 \text{ мм}$, т. е. степени дисперсности газа и поверхность соприкосновения превышает все достигнутые в этой области показатели;

3. в испытанном приборе растворение и окисление SO_2 нитрозой протекает почти мгновенно и является функцией концентрации кислоты и нитрозы;
4. окисление SO_2 протекает при низких температурах: в пределах 20—50°;
5. как следствие значительной поверхности соприкосновения SO_2 с кислотой, высокой дисперсности газа и значительных норм орошения, интенсивность прибора чрезвычайно высока, достигая 15000 мг кислоты в сутки с 1 м³ реакционного пространства;
6. время взаимодействия SO_2 с нитрозой в условиях опыта колебалась в пределах 1,75 до 0,21 сек.;
7. количество орошающей нитрозы в 130—200 раз больше, чем в башенной системе; интенсивность в 2000 раз больше, чем в башенной системе, а высота подъема для перекачки 4 раза меньше.

Заключение

Вопрос об окислении SO_2 в жидкой фазе в той или иной форме является злобой дня сернокислотной промышленности, поэтому всестороннее изучение химизма этого процесса и конструктивное оформление аппаратуры является неотложной нашей задачей. Поэтому считаем необходимым продолжить наши работы в следующих основных направлениях:

1. Изучить растворение SO_2 кислотой, построить кривую равновесия и поставить измерение упругости газа SO_2 над кислотой.
2. Выявить роль и значение в химизме реакции в жидкой фазе окислов азота и их выделение в газовую фазу, и возможность окисления без выделения окислов азота.
3. Обосновать физико-химические явления при окислении в жидкой фазе; вывести соответствующие константы и уравнения кривых, характеризующие протекание процесса.
4. Необходима постановка ряда опытов с инжекторами различной конструкции и более полное изучение работы прибора для этой специфической задачи.
5. На основе опытной и расчетной работы с инжектором необходимо разработать конструкцию, позволяющую работать минимальным расходом жидкости, поскольку соотношение жидкости и газа при работе с обычным инжектором более чем неблагоприятно и ведет к чрезмерному расходу энергии на перекачку кислоты. Тема окисления SO_2 в жидкой фазе должна рассматриваться как кардинальная проблема, от разработки которой зависят перспективы реконструкции сернокислотной промышленности на базе новейших данных, революционизирующих это важнейшее производство основной химпромышленности.

DIE OXYDATION DES SCHWEFLIGEN GASES DURCH NITROSE IN FLÜSSIGER PHASE.

E. K. Lopatto und A. M. Savinajev.

Auf Grund der ausgeführten Arbeiten können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Die Anwendung des Arbeitsprinzipes eines hydraulischen Kompressors und die Untersuchung seiner Arbeit zwecks Verwendung bei den Absorptionsprozessen der Gase durch Flüssigkeiten, wo eine bedeutende Kontaktfläche benötigt wird, verdient besondere Aufmerksamkeit.

2. Das in vorliegender Arbeit verwandte Injektorverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure ist ein Oxydierungsverfahren von SO_2 durch Nitrose in flüssiger Phase, das für die Intensivierung des Herstellungsprozesses die grössten Aussichten verspricht; die Kontaktfläche der Gas- und Flüssigkeitsphasen erreicht nach annähernder Schätzung eine Grösse von 1600 m² auf 1 cub. m. Reaktionsraum, bei einem Durchmesser der Gasbläschen bis zu 0,35 mm, d. h., also, dass die Dispersion des Gases und die Grösse der Kontaktfläche alle an diesem Gebiete bisher erreichten Exponenten übertreffen.

3. In dem versuchten Apparat findet die Auflösung und Oxydation des SO_2 durch die Nitrose fast momentan statt und hängt sie von der Konzentration der Säure und Nitrose ab.

4. Die Oxydation des SO_2 findet bei niedrigen Temperaturen statt, und zwar zwischen 20—50°.

5. Infolge der bedeutenden Kontaktfläche des SO_2 und der Stärke der hohen Dispersion des Gases und der bedeutenden Berieselungsnormen ist die Intensität des Apparates äusserst hoch und erreicht eine Produktion von 45.000 kgr. Säure pro Tag bei 1 cub. m. Reaktionsraum;

6. Die Einwirkungsdauer des SO_2 auf die Nitrose schwankte während der Versuche zwischen 1,75 und 0,21 Sekunden.

7. Die Menge der berieselnden Nitrose ist 130 bis 200 Mal grösser als die Intensität ist 2000 Mal grösser als im Kammerensystem, während die Aufstieghöhe vier Mal geringer ist.

ДЕЙСТВИЕ ЯДОВ НА КОНТАКТНУЮ ВАНАДИЕВУЮ МАССУ И БОРЬБА С НИМИ

М. О. Хармадарьян и К. И. Бродович

(Украинский институт прикладной физико-химии, лаборатория катализа
и неорганических коллоидов)

Механизм отравления катализаторов и борьба с ними имеет не только большое практическое значение, но и теоретический интерес. Явления отравления катализатора почти всегда связаны с присутствием посторонних веществ в катализируемой смеси или самом катализаторе, обладающих специфической способностью к отравлению. При этом отравление может быть обратимым и необратимым.

В первом случае катализатор восстанавливает свою первоначальную активность, как только прекращается доступ к нему отравляющего вещества; при необратимом отравлении восстановление активности катализатора возможно только после длительной и сложной химической переработки, связанной зачастую с остановкой контактного процесса. Изучение адсорбционных процессов на поверхности катализатора показывает на существование на нем целого ряда активных центров с различными энергетическими уравнениями. Как показывают многочисленные исследования в этой области, процесс отравления ядами связывается с прекращением деятельности активных центров.

Существование различных активных центров обуславливает избирательное действие на них различных контактных ядов. Такое исключение из сферы контактного действия определенных активных центров на катализаторе может привести к тому, что наряду с исключением их деятельности создаются условия, предохраняющие остальные центры от действия на них других контактных ядов.

Хорошим примером такого защитного действия может служить сероводород при окислении аммиака на платиновой сетке. Несмотря на отравляющее действие самого сероводорода, присутствие его в азото-водородной смеси наряду с сильными контактными ядами, каковыми являются фосфористый водород и ацетилен, нейтрализует их действие, являясь защитной присадкой, предохраняющей катализатор от отравления.

Переходя к ванадиевым массам, можно указать, что о защите этих масс от контактных ядов данных в литературе нет, что же

касается отравления, то данные о нем чрезвычайно противоречивы. Большинство патентов говорит за неотравляемость ванадиевых катализаторов мышьяком и хлористым водородом. Однако, целый ряд работ, в числе которых и последние работы Ададурова², утверждают обратное об отравляемости всех ванадиевых катализаторов мышьяком. Большой интерес представило выяснить отношение к отравителям изготовленного ванадиево-кремне-свинцово-ванадиевого комплекса³. В качестве отравителей были испробованы следующие контактные яды:

1. Пары воды. 2. Углекислый газ. 3. Сероводород. 4. Оксид углерода. 5. Мышьяковый ангидрид. 6. Хлористый водород.

Опыты проводились по отравлению как отдельными отравителями, так и одновременно парами и целыми комплексами отравителей.

Отравление парами воды

Постановка опыта. В реакционную трубку в вертикально поставленной печи в зоне нагрева над катализатором была помещена металлическая сетка, на которую из микробюретки равномерно каплями вводилась вода. Полученный при этом пар, объем которого вычисляется из показаний микро-бюретки вместе с подаваемым газом, с определенной скоростью проходил через известный объем катализатора и выходил через нижнее отверстие трубки.

Анализ отходящих газов на содержание SO_2 определялся, обычно, иодометрическим методом.

Образующаяся в этом случае серная кислота попадала в предохранительный резервуар и таким образом избегалась возможность насыщения контактной массы серной кислотой.

Количество вводимого пара, начиная с 5%, постепенно было доведено до 15% и затем до 30%. Однако, отравление катализатора совершенно не наблюдалось, о чем свидетельствует таблица 1.

Испытание отравления парами воды производилось при различных температурах. Таблица 1 показывает, что введение пара даже сколько-нибудь не смещает кривой в сторону высоких температур (сравни с температурой кривой контактирования для ванадиевого катализатора без отравителя⁴).

Таблица 1

Температура	395	420	430	440	450	490	500	550	550
% выхода SO_2	98,1	98,6	98,9	99,0	99,2	97,4	95,0	93,0	92,0

¹ L. Nickel, Chem. S. Met. Eng., № 3 (1928). Neimann, Zt. f. Elek., Bd. 699, Bd. 35, 42.

² Ж. Пр. Хим., вып. № 1 (1932).

³ Укр. Хим. Ж., № 1 (1933).

⁴ Укр. Хим. Ж., № 1 (1933), Ванадиевые катализаторы.

Таким образом катализатор оказался совершенно стойким по отношению к парам воды и при $T = 395^{\circ}$ давал 98,1% выхода SO_2 .

Дальнейшие опыты по отравлению были проведены с массой, изготовленной на сильно загрязненном жидком стекле, вследствие чего активность этой массы несколько ниже обычной.

Эта масса при скоростях 250—300 $см^3$ в мин., при объеме 20 $см^3$ и температуре 450° давала 96,6—97,2% превращения.

Были поставлены опыты, имевшие целью установить влияние длительности обработки указанной массы парами воды. Количество последних было доведено до 38%, при чем масса оказалась стойкой и в течение трех дней не понижала активности (см. табл. 2).

Таблица 2

% SO_2 вход.	% конт. до обр. парами	% контактирования в присутствии паров воды в кол.					Продолжит. опыта
		5,1%	11,8%	21,2%	51,3%	38,0%	
Колебания в пределах 5,9 — 7,1	96,6	96,6	97,0	96,3	97,1	96,6	1 день
	97,0	96,6	96,8	97,0	96,3	97,0	2 дня
	96,8	96,8	96,3	96,6	97,0	96,7	3 дня

Отравление сероводородом

При постановке опытов по отравлению массы сероводородом, последний вводился вместе с SO_2 из газометра (см. табл. 3).

Таблица 3

Скорость в $см^3$ в мин.	% SO_2 вход.	% контактиров. в присутствии H_2S в кол.		
		3 %	6,5 %	10,1 %
250—300	6,8	97,7	97,6	98,3

Вышеприведенная таблица показывает на неотравляемость катализатора сероводородом.

Отравление углекислым газом

Смесь SO_2 с воздухом составлялась в газометре заранее. После наполнения газометра смесью и после стояния в течение некоторого времени в целях обеспечения однородности смеси, проводился анализ смеси газов при помощи прибора Орса.

Проанализированная смесь направлялась в контактную печь, нагруженную определенным объемом катализатора.

Таблица 4

Состав газовой смеси	% контактирования	
	1-ый день	2-ой день
SO ₂ 7,0	97,7	97,6
CO ₂ 4,6		
Воздух 89,4		
SO ₂ 6,9	97,7	97,3
CO ₂ 14,1		
Воздух 79,0		

Отравление окисью углерода

Получение СО производилось нагреванием муравьиной кислоты с серной кислотой. К нагретой до 150—160° крепкой серной кислоте в колбе Вюрца по каплям из капельной воронки вводилась муравьиная кислота. Могущий образоваться при этом СО₂ по пути улавливался крепкой щелочью. После наполнения газометра смесью СО + SO₂ производился анализ смеси газа при помощи прибора Орса. Определение СО производилось путем поглощения его аммиачным раствором перхлористой меди (после предварительного поглощения щелочным раствором пирогаллола).

Был испробован также другой метод определения СО перманганатом в щелочной среде, согласно реакции:



Практически это определение можно вести аналогично определению SO₂ иодом. В банку наливалось 10 см³ титрованного раствора перманганата и едкого калия и пропускалась газовая смесь до обесцвечивания. По объему вытекшей воды можно вычислить процентное содержание СО по формуле:

$$x = \frac{228050 \cdot \text{титр KMnO}_4}{V},$$

где $x = \% \text{ СО}$; $V = \text{объему вытекшей воды}$.

Эта формула выведена из реакции и была пересчитана в объемные единицы. Существенным недостатком этого определения является необходимость нагрева до 100°, вследствие чего этот метод был нами отброшен. Качественной реакцией на СО служила бумажка, смоченная хлористым палладием.

Отношение ванадиевого катализатора к окиси углерода в смысле отравляющего действия последнего было установлено

рядом опытов, путем обработки контактной массы последовательно убывающими концентрациями окиси углерода. Опыты производились также на длительность отравления, в целях испытания массы на стойкость во времени (см. таблицу 5). В приводимых ниже таблицах скорость газовой смеси поддерживалась 250—300 см³. Процент SO₂ = 7—8%. Объем контактной массы 20 см³; продолжительность опыта 1/2 часа.

Таблица 5

% CO	% SO ₂	% контактирования	
		1-ый день	2-ой день
45	6	73,2	15
27	8,4	87,6	37
19,7	6,3	90,7	74,4
9	6,5	95,7	90,3
5	8,1	95,5	92,1
3	6,4	96,4	94,6

Отравление As₂O₃

Методика. Лодочка с навеской мышьяка помещалась в обогреваемый до 150—200° форштос, вмазанный в контактную трубку, где рядом вводился с известной скоростью SO₂. Однако, как показали опыты, большая часть As₂O₃ возгонялась на менее нагретом изгибе форштоса и не проходила через слой катализатора, так что схема прибора впоследствии была видоизменена постановкой печи горизонтально и введением лодочки с навеской прямо в реакционную трубку на небольшом расстоянии от катализатора. При таком видоизменении потеря в весе лодочки отвечала действительному количеству мышьяка, прошедшего через катализатор (см. табл. 6).

Таблица 6

Порядок опытов	Количество As ₂ O ₃ пролетало в 1/2 ч. через катализатор	% SO ₂	% превращения
1	0,05 г	7,9	96,7
2	0,5 "	7,9	95,0
3	0,798 "	6,9	94,0
4	1,394 "	7,4	82,0
5	1,875 "	6,9	38,0

Таблица указывает на отравляемость ванадиевой массы мышьяком, зависящую от количества вводимого яда.

Отравление хлористым водородом

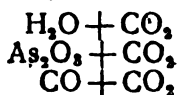
Газовая смесь определенного состава готовилась в газометре заранее. Процентный состав смеси определялся путем втирания общей кислотности щелочью, а SO_2 — иодом. Таким образом процентное содержание HCl определялось по разности. Были проведены опыты с различными концентрациями HCl (см. табл. 7.)

Таблица 7

Состав входящего газа		% контактирования	
% SO_2	% HCl	до отравления HCl	в присутствии HCl
4,5	0,5	97,6	96,0
6,8	3,48	•	96,8
5,8	4,27	•	97,5
6,8	4,5	•	97,6
6,8	5,7	•	96,8
5,8	6,47	•	96,0
5,8	5,8	•	97,6

Как показывают опыты отравление катализатора HCl не наблюдается.

Чрезвычайно интересными являются результаты опытов по отравлению массы одновременно двумя отравителями. В числе таких комбинаций были испробованы следующие:



Отравление парами воды и углекислым газом

Пары воды вводились как описано выше, а CO_2 смешивалось с SO_2 перед опытом. Анализ газовой смеси производился при помощи прибора ОРСА. Опыты производились с образцом катализатора, дающего 98,3% превращения, условия опыта те же, что во всех предыдущих опытах. Таблица 8 указывает на нечувствительность катализатора парами воды в смеси с CO_2 .

Таблица 8

% SO_2 вход.	% вв.- ден. пара	% CO_2	% контактирования		
			1-й день	2-й день	3-й день
6,5	9,0	4,7	97,3	96,3	96,9
6,5	12,5	9,3	98,1	96,4	97,0
4,0	17,6	16,1	97,2	98,0	96,4

Отравление $As_2O_3 + CO_2$

Постановка опытов аналогична постановке опытов при отравлении одним As_2O_3 . Разница заключается лишь в том, что в газометре приготавливалась смесь $SO_2 + CO_2$.

Проделанные в этом направлении опыты дали возможность сделать интересные выводы о роли CO_2 , как защитной среды против отравляющего действия As_2O_3 . Результаты исследования см. в таблице 9. Контактная способность катализатора до отравления 97,6%.

Таблица 9

№№	Колич. As_2O_3 пролетевшее через 20 см ³ катал. в 1/2 ч.	% SO_2 в смеси	% CO_2	% O	% конт.
1	0,8770	6,9	11	17,2	99,5
2	1,9717	7,9	7,5	17,7	96,5
3	1,9735	5,2	10,0	16,5	99,0
4	1,8930	6,9	17,8	15,8	99,3
5	2,5783	9,2	22,7	15,6	99,0

Предохраняя катализатор от отравляющего действия As_2O_3 углекислый газ, будучи добавлен в соответствующем количестве, дает возможность даже повысить, хотя и незначительно, активность контактной массы.

Отравление CO и CO_2

Сравнение таблицы 10 с таблицей 5 достаточно, чтобы сказать, что CO_2 и для окиси углерода является защитной примесью.

Таблица 10

% CO	% SO_2	% CO_2	% контактирования
3,0	7,0	7,9	98,3
5,4	5,2	4,8	98,9
12,0	7,12	5,2	99,0
15,0	6,9	1,0	99,5

Характерным для этих случаев является то, что для защиты против отравления CO необходимы весьма малые количества CO_2 , тогда как в случаях с мышьяком (см. табл. 9) количества CO_2 необходимо увеличить пропорционально с увеличением As_2O_3 .

Отравление смесью отравителей

Опыты по отравлению ванадиевой массы одновременно несколькими отравителями указали на стойкость ванадиевой массы по отношению к ним (см. табл. 11).

Таблица 11

№№	% SO ₂	% CO ₂	% CO	% HCl	Колич. As ₂ O ₃ в 2 прод. через 20 см ³ катализ. в ¼ ч.	% конт.
1	6,9	3,2	1,0	2,0	0,05	99,6
2	7,0	5,9	3,4	5,7	0,52	99,0
3	7,0	6,4	5,9	10,2	1,37	99,2
4	6,9	6,4	6,0	11,3	2,13	98,1
5	7,9	10,3	12,0	13,6	2,38	99,1
6	6,9	15,4	15,0	14,2	2,59	99,0

Таблица 11 указывает на зависимость выхода SO₂ от присутствия CO₂. В случае увеличения мышьяка в газах без соответствующего увеличения % CO₂, выход несколько снижается (опыт № 4), в случае же соответствующей регулировки % SO₂ является все время постоянным.

Выводы

I Кремне-свинцово-ванадиевая масса совершенно не отравляется:

1. Парами воды,
2. Сероводородом,
3. Углекислым газом,
4. Хлористым водородом.

II. Отравляется:

1. Треххлористым мышьяком,
2. Окисью углерода.

III. Углекислый газ является защитной примесью для указанных отравителей. В его присутствии отравляющее действие окиси углерода и окиси мышьяка совершенно парализуется.

IV. Применение углистых колчеданов является положительным фактором для наших катализаторов.

Надйшло до редакц
10/V 1933 р.

IE WIRKUNG DER GIFTE AUF DIE VANADIUM-KONTAKT- MASSE UND DIE BEKÄMPFUNG DERSELBEN

M. O. Charadarian und K. I. Brodovitsh

1. Die Kiesel-Blei-Vanadiummasse wird nicht vergiftet durch: Wasserdämpfe, Schwefelwasserstoff, kohlen saure Gase, Chlorwasserstoff.
2. Die Masse wird vergiftet durch: Trichlorarsen, Kohlenmonoxyd.
3. Das kohlen saure Gas kann als Schutzbeimischung gegen die angeführten Gifte verwendet werden; die vergiftende Wirkung des Kohlenmonoxydes und As_2O_3 , Arsenoxydes wird vollständig paralytisiert.
4. Die Verwendung von kohlehaltigen Kiesen erweist sich als günstig für unsere Katalysatoren.

17

РАЗБАВЛЕННЫЙ МЕЛОВОЙ ПОРТЛАНД — ЦЕМЕНТ

П. П. Будников и Л. Г. Гулинова

В целях повышения производительности наших цементных заводов и удешевления себестоимости цемента, нами были поставлены опыты введения мела в портланд-цемент в количествах от 1 до 30% и более¹.

Результаты лабораторных испытаний показали, что механическая прочность цементов при введении мела в таком количестве не снижается, а в некоторых случаях даже повышается. Это дало нам основание расширить лабораторные исследования и поставить дальнейшие опыты также и в заводском масштабе.

В качестве исходных материалов нами применялись портланд-цемент Амвросиевского завода и мел со станции Краматорская. Просушенный мел подвергался помолу в лабораторной шаровой мельнице до тонкости помола портланд-цемента, а затем тщательно смешивался с последним в стеклянных банках с притертими пробками путем продолжительных встряхиваний.

Из полученной таким образом смеси готовились образцы раствора цемента с нормальным вольским песком 1:3. Испытаниям цемент подвергался на 4-й, 7-й, 28-й день; 2 и 4 месяца.

В таблицах 1 и 2 приводятся химический анализ исходных материалов и результаты испытаний портланд-цемента и того же цемента с добавкой мела.

Химический анализ исходных материалов

Таблица 1.

	Потеря прокал.	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
1. Мел со ст. Краматорская	42,69	0,73	1,99	54,40	—	—
2. Портл.-цемент Амвросиевского завода	1,64	23,10	9,24	64,19	0,38	1,5

¹ П. П. Будников и М. И. Некрич — «Влияние некоторых добавок (мел, доломит сырой и обожженный при разных температурах, мергель сырой и обожженный) на портланд-цемент». Технические новости (Харьков) № 17 — 18, 41 (1931). См. также наши работы в этом направлении „Цемент“, № 9, 192 (1931) и № 3, 604 (1931).

² l. c.

Таблица 2.

Кол. добав- ленного мела в %	Норма- льная кон- систенция	Помол. Остат. на сите		Схватывание		Временное сопротивление в кг. см ²									
		900 отс. см ²	4900 отс. см ²	Начало	Конец	Растяжению 1:3			Сжатия 1:3						
						4 дн.	7 дн.	28 дн.	2 м.	3 м.	4 дн.	7 дн.	28 дн.		
1	27,5	1,6	14,9	1.15	7.35	19,7	21,5	24,2	31,1	27,9	168,2	267,9	259,3	239,2	302,2
2	27,5	"	"	1.30	7.50	21,2	22,9	23,7	33,0	28,1	233,6	223,7	250,3	322,1	276,6
3	27,5	"	"	1.25	7.30	20,3	21,8	23,7	28,9	29,0	190,0	257,0	241,4	337,7	279,0
10	26,5	"	"	1.30	7.15	18,6	20,7	28,4	30,8	27,8	247,0	282,0	282,0	298,0	302,0
30	25,5	"	"	1.20	5.30	17,2	18,3	20,9	29,0	26,6	235,6	266,6	203,6	265,0	232,0
0	27,5	"	"	2.40	8.00	18,4	22,0	28,6	29,3	28,0	214,0	211,0	259,0	244,0	276,7

Примечание. Все цементы выдержали испытание на равномерность изменения объема (кипячение и нагревание при 120° в течение 2-х часов).

На Краматорском заводе цемент готовился из клинкера вращающихся печей путем совместного помола с добавкою 10 и 20% мела. На Амвросиевском заводе цемент готовился из клинкера как вращающихся, так и шахтных печей, путем совместного помола с добавкою 10 и 20% мела (Михалковского карьера), а также 2% гипса.

Результаты испытаний меловых цементов в лаборатории Краматорского цементного завода приведены в таблице 3, а Амвросиевского цементного завода в таблице 4.

Цементы, приготовленные в заводском масштабе, были испытаны также в нашей лаборатории. Результаты этих испытаний приводятся в таблице 5.

Согласно нашей просьбы испытание изготовленного нами цемента марок „Вч, МВ1, МВ2, 160, МШ1 и МШ2, приготовленных на Амвросиевском цементном заводе, было произведено в лаборатории Ленинградского отделения научно-экспериментального института сооружений.

Таблица 3.

Марка цемента	Состав цемента		Тонкость помола		Нормальная консистенция	Схватывание		Врем. сопротив. растяжен. кг/см ²			Врем. сопротив. сжатию в кг/см ²		
	Мела	Цемент.	900 отв. см ² в %	4900 отв. см ² в %		Чист. в %	Начало	Конец	Раствор с песком 1:3				
					4 дн.				7 дн.	28 дн.	4 дн.	7 дн.	28 дн.
M-1	100%	90%	3,0	21,0	27,5	1,15	4,55	13,2	16,0	18,0	163	176	185
M-1	10 "	90 "	1,8	21,9	26,0	1,15	7,25	12,0	14,7	18,0	120	140	250
M-2	20 "	80 "	1,0	17,0	25,0	1,05	6,15	11,5	13,0	19,35	119	150	204
	20% (гипс)	98 "	5,0	27,2	24,5	1,55	6,25	14,7	13,5	17,2	142	198	260

Таблица 4

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ ЗАВОДСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Марка цемента	Состав				Помол		Нормальная консистенция	Схватывание		Временное сопротивление						
	% клинкера шахтных печ.	% клинкера вращ. печей	% мела	Остат. на сите в		1:0		Начало	Конец	Разрыву в кг/см ² 1:0			Разрыву в кг/см ² 1:3			Сжатие в кг/см ² 1:3
				900 отв. см ² в %	4900 отв. см ² в %		4 дн.			7 дн.	28 дн.	4 дн.	7 дн.	28 дн.	4 дн.	7 дн.
160	100	—	—	1,8	13,4	29,0	2,40	4,15	38,9	37,6	38,0	17,1	17,0	19,8	227	254
MШ1	30	—	10	1,5	13,5	27,5	2,38	3,50	35,7	39,4	38,6	19,7	21,8	28,6	252	255
MШ2	80	—	20	1,2	13,4	27,7	2,50	4,10	30,0	38,2	42,1	16,8	18,2	20,0	232	275
Bч	—	100	—	1,2	11,8	27,7	1,05	3,40	31,1	31,2	47,2	18,4	21,4	23,8	197	232
MB1	—	90	10	1,3	12,5	20,2	0,40	2,15	27,5	32,0	48,0	13,7	15,4	21,8	144	175
MB2	—	80	20	1,2	10,8	20,5	0,55	2,30	28,8	36,0	39,0	14,2	15,6	18,4	119	160

Примечание. Все цементы выдержали испытание на равномерность изменения объема. Ко всем цементам добавлялось 2% гипса.

Так как эти исследования представляют большой интерес, то результаты их мы приводим полностью.

Испытания лаборатории Краматорского завода показали некоторое снижение механической прочности меловых цементов по сравнению с портландским, без добавки мела.

При испытании партии, приготовленной на Амвросиевских заводах, данные нашей лаборатории также показали некоторое снижение механической прочности меловых цементов, причем необходимо отметить, что эти испытания производились примерно через 2 месяца после его изготовления.

Марка цемента	Состав		Вес в 2		Помок:		Нор- мальная конси- стенция	Схватыва- ние		Врем. сопротив. разрыву в кг/см ² 1:0			Врем. сопротив. разрыву в кг/см ² 1:3			Врем. сопротив. сжатия в кг/см ² 1:3			Песок				
	% клинкера шхт- ных печей	% клинкера вращающихся печей	% мела	Свободно насып- панного	Уплотненного	900 отв. см ² в 1/100%		4900 отв. см ² в 1/100%	Начало	Конец	4 дн.	7 дн.	28 дн.	4 дн.	7 дн.	28 дн.	4 дн.	7 дн.		28 дн.			
160	100	—	—	—	—	12,3	29,6	9,1	5,00	6,36	35,0	38,1	41,3	42,2	18,2	21,0	23,4	23,9	175	205	285	317	Амврос.
160	100	—	—	—	—	—	—	7,9	—	—	—	—	—	19,5	22,0	24,0	25,1	261	254	286	342	Вольск.	
МШ1	90	—	10	930	1920	0,1	25,6	29,3	5,40	8,48	33,9	35,4	38,6	49,6	17,0	18,0	23,0	23,5	158	182	225	275	Амврос.
МШ2	80	—	20	910	1915	0,5	13,2	28,6	5,10	6,90	33,8	35,7	42,6	40,6	17,0	17,3	21,0	23,2	164	176	240	268	•
Вч	—	100	—	1000	1820	0,4	23,5	28,8	4,56	8,00	34,9	36,7	41,6	40,4	16,2	17,2	21,8	26,4	145	192	244	294	•
Вч	—	—	—	—	—	—	—	7,7	—	—	—	—	—	—	20,1	22,0	24,9	27,4	178	249	295	332	Вольск.
МВ1	—	90	10	1055	2018	0,22	20,5	21,7	2,20	4,16	23,6	35,9	44,6	48,8	14,3	14,3	21,2	24,6	124	133	193	266	Амврос.
МВ1	—	—	—	—	—	—	—	6,75	—	—	—	—	—	—	11,6	14,1	20,2	23,5	125	136	204	249	Вольск.
МВ2	—	80	20	930	1950	0,5	25,2	22,3	0,40	1,08	26,6	34,5	49,1	65,7	11,6	13,1	19,3	29,9	92	116	163	218	Амврос.

Примечание. Все цементы выдержали испытание на равномерность изменения объема. Ко всем цементам добавлялось 2% гипса.

Испытание цемент в заводской лаборатории в некоторых случаях показали снижение, а в некоторых повышении прочностей меловых цементов (см. таблицу 6).

Таблица 6

Марка цемента	Состав цемента	Время сопротивления на 28-й день цем. 1:3		Отклонение в %		Примечание
		Растяж. в кг/см ² цем. 1:3	Сжатие в кг/см ² цем. 1:3	Растяж.	Сжатие	
M-1	Портл. цем. Крамат. зав. из клинкера вращающихся печей	17, 2	260	—	—	Испытание в водостойкой лаборатории
	Тоже с 10% мела	18, 0	235—250	+ 4,6	-3,8—9,6	
M-2	Тоже с 20% мела	19,35	234	+12,5	-10,0	
160	Портл. цем. Амвросиев. зав. из клинкера шахтных печей	19, 3	309	—	—	
	Тоже с 10% мела	22, 6	334	+10,1	+ 8,0	
MШ-2	Тоже с 20% мела	20, 0	296	+ 1,0	- 4,2	
Вч	Портл. цем. Амвросиев. зав. из клинкера вращающ. печей	28, 8	294	—	—	
MB-1	Тоже с 10% мела	21, 8	251	- 8,4	-14,6	
MB-2	Тоже с 20% мела	18, 4	289	-22,6	-18,7	
160	Портл. цем. Амвросиев. зав. из клинкера шахтн. печей	23,4	285	—	—	Испытание в лаборатории
MШ-1	Тоже с 10% мела	23,0	275	- 1,7	-21,6	
MШ-2	Тоже с 20% мела	21,0	240	-10,2	-15,7	
Вч	Портл. цем. Амвросиев. зав. из клинкера вращающ. печей	21,8	244	—	—	
MB-1	Тоже с 10% мела	21,2	193	- 2,7	-20,9	
MB-2	Тоже с 20% мела	19,3	163	-11,0	-33,1	

Во всех случаях, однако, меловой портланд-цемент выдерживал нормы по Союзному стандарту на портланд-цемент марки

Согласно предложения комиссии по добавкам, испытание меловых цементов производилось в лаборатории Ленинградского отделения научно-экспериментального института, как для образцов, хранившихся в воде, так и для образцов, твердевших на воздухе.

Сроки твердения: 4 дня, 7 дн., 28 дн., 3 мес., 6 мес., 1 год для образцов из раствора 1:3, при испытании на разрыв и разрывление, и 4 дня, 7 дней, 28 дней — для образцов состава 1:0 при испытании на разрыв. Кроме того, изучались и физические свойства этих цементов, согласно требованиям стандарта. В нижеследующей таблице приводятся результаты испытаний физических свойств цементов.

Таблица 7

Марка цемента	Нормальная консистенция		Схватывание		Помол		Вес г/л		Уд. в
	1:0 %	1:3 %	Начало	Конец	Остаток 900 отв. см ³ 60%	Остаток 4900 отв. см ³ в 0/100%	В рых. состоянии	В уплотненном сост.	
Вч	22,75	6,75	2—30	7—30	2,5	23,7	1199	1758	3,03
МВІ	20,25	6,25	2—35	7—10	0,9	21,3	1167	1728	3,03
МВІІ	20,00	6,50	3—40	6—40	3,4	18,9	1050	1413	2,97
160	28,75	7,25	2—40	8—05	1,6	15,7	1025	1532	3,03
МШІ	26,50	7,00	4—05	8—25	0,4	16,4	990	1365	2,93
АШІІ	25,25	6,75	4—30	8—35	3,2	19,1	875	1345	2,84

Примечание. Все цементы выдержали испытание на равномерности изменения объема.

Рассмотрение этой таблицы показывает, что прибавление мела к портланд-цементу:

- 1) удлиняет несколько начало схватывания, не влияя заметно на конец схватывания;
- 2) не сказывается на качестве цемента в отношении равномерности изменения объема;
- 3) уменьшает объемный вес цемента;
- 4) как правило уменьшает удельный вес цемента;
- 5) уменьшает количество воды, потребное для нормальной устоты как теста, так и раствора.

Что касается механических свойств изучаемых цементов, то приводятся данные испытаний образцов возраста до 3 мес. исключительно.

ТАБЛИЦА МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ ОБРАЗЦОВ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА И „МЕЛОВОГО“ ПОРТЛАНД-ЦЕМЕНТА

Таблица

Марка цемента	Временное сопротивление сжатию в кг/см ² 1:3							
	Хранение на воздухе				Хранение в воде			
	4 дня	7 дн.	28 дн.	3 мес.	4 дня	7 дн.	28 дн.	3 мес.
Вч	78	113	1,5	196	97	103	143	
МВІ	78	117	140	183	74	102	102	
МВІІ	67	96	134	151	54	90	120	
160	127	160	220	168	140	174	195	
МШІ	123	146	216	196	139	131	163	
МШІІ	123	154	161	196	143	134	137	

Марка цемента	Временное сопротивление растяжению в кг/см ²									
	1:3					1:0				
	Хранение на воздухе				Хранение в воде				Хранение в воде	
	4 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	4 дн.	7 дн.	28 дн.	3 мес.	4 дн.	7 дн.
„Вч“	11,4	15,0	24,4	26,5	10,0	10,7	12,5	15,2	28,9	31,3
МВІ	10,6	14,3	18,9	25,1	7,3	8,7	11,6	14,1	28,2	33,5
МВІІ	7,5	10,1	14,5	21,6	5,9	7,5	9,8	13,4	27,9	31,2
160	13,2	15,0	23,9	37,4	11,3	11,9	14,3	17,0	28,6	36,9
МШІ	14,2	14,3	24,2	31,4	13,9	12,7	17,0	18,2	30,4	37,8
МШІІ	12,1	15,0	22,0	32,2	10,4	10,3	13,6	15,9	27,2	31,5

Следует отметить низкое качество исходных чистых цементов („Вч“ и 160), обусловившее и низкое качество смесей этих цементов с мелом. Что касается влияния добавки мела на механические свойства портланд-цементов и свойств так называемых „меловых“ цементов, то рассмотрение таблицы позволяет сделать следующие выводы.

Как правило (за редкими исключениями), для клинкера вращающихся печей, механическая прочность на раздавливание образцов „мелового цемента“ для всех сроков подготовки образцов, как при хранении образцов в воде, так и при хранении их на воздухе, такая же картина получается при сравнении временных сопротивлений растяжению (1:3).

Для цементов, полученных из клинкера шахтных печей, замечается повышение прочности на разрыв с добавкой мела.

ем 10% мела (МШ) по сравнению с исходным портланд-цементом и незначительное понижение для цемента с добавкой 0% мела (МШII).

В дополнение к этому следует вообще заметить, что мел чаще „уживается“ с цементом шахтных печей, что особенно резко выявляется при сравнении механической прочности на сжатие для цементов марки: „160“, МШ, МШII образцов ежемесячного твердения, к каковому сроку „меловые“ цементы обгоняют по прочности исходный, показывающий неожиданно понижение прочности по сравнению с 28 дневными результатами для обоих видов хранения.

Такое же падение прочности наблюдается и для цемента МШ при хранении образцов на воздухе.

Влияние условий хранения образцов в одинаковой степени называется, как на „меловых“ цементах, так и на исходных, как для испытаний на раздавливание, так и на разрыв.

Дальнейшие наши исследования показали, что к портланд-цементу можно добавлять до 80% мела, при этом цемент сохраняет постоянство объема, остается стойким к воде и имеет еще достаточную механическую прочность. Этот, предложенный нами способ, позволяет получать белый цемент холодным путем, при этом достаточно вводить 50—60% мела. Оштукатурка белым меловым цементом по кирпичной кладке и по бетону держится очень хорошо.

Мы, как добавка к портланд-цементу, действует как уплотнитель. При достаточном количестве воды образующиеся на поверхности цементных зерен коллоидные вещества в форме геля обволакивают мельчайшие частички мела тончайшей пленкой, делают их трудно доступными для воды.

Надійшло до редакції
14/V 1933 р.

ВИЗНАЧЕННЯ СУЛЬФІТ-АНГІДРИДУ В ПРОДУКТАХ ПЛОДООВОЧЕВОГО ВИРОБНИЦТВА

Г. М. Галькевич

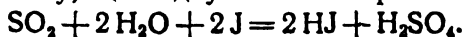
(Всеукраїнський науково-дослідний інститут ферментативної та плодоовочевої промисловості)

Останнім часом, щоб подовшати сезон перероблення плодів та ягід, у практиці плодоовочевого виробництва дуже поширилося консервування сульфит-ангідридом через обкурювання свіжих овочів (суха сульфитація), а також консервування 6%-ним розчином SO_2 (мокра сульфитація). Сульфитація забезпечує вилучення продуктів перероблення й робить їх стійкішими при зберіганні та транспортуванні.

Під час консервування SO_2 частково оксидується у сульфитову кислоту, частково сполучається з альдегідами і кетонами в α -оксисульфокислоти, а також реагує з барвними речовинами, целюлозою та іншими органічними сполуками, переходячи в так звану зв'язану сульфитову кислоту. Частина перебуває у вільному стані, в наслідок гідролітичного розщеплення зв'язаного SO_2 . Останній легко розпадається від діяння кислот, лугів, а також і нагрівання.

При дальшій переробленні не щастить цілком видалити SO_2 з законсервованого продукту, тому частина SO_2 залишається в готовому продукті. Через те, що сульфитова кислота є речовина далеко не байдужа для людського організму, вміст її в продуктах нормує Наркомздоров'я у суворо обмежених нормах. Щоб не перейти ці норми, а також і не псувати продукту через недостатність SO_2 , потрібний постійний і пильний контроль сульфитації. Здійснення такого контролю знов таки потребує такої методики визначення SO_2 , що дозволяла б цілком точно й одночасно з мінімальною затратою часу визначати вміст SO_2 . У плодоягідній лабораторії науково-дослідного інституту ферментативної й плодоовочевої промисловості поставлено роботу, що мала порівняти наявні методи визначення SO_2 , перевірити точність їх і розробити методику, придатну в умовах заводів Плодоовочу, чим полегшити для них завдання контролю виробництва.

Найбільше поширений метод визначення SO_2 —це ваговий метод і два об'єми, уґрунтовані на оксидації його йодом до сульфатової кислоти, що відбувається за рівнянням:



Суть вагового способу є в тому, що SO_2 витісняють з розчину при наявності фосфатової кислоти й відганяють його в атмосфері вуглекислого газу, щоб запобігти завчасній окисації. Витиснений з розчину SO_2 уловлюють у розчині йоду, що оксидує SO_2 на сульфатову кислоту. Кількість сульфатової кислоти визначають, перевівши її у барій-сульфат.

Об'ємний спосіб, як і ваговий, угрунтований на окисації йодом вільної сульфітової кислоти у сульфатову. Кількість сульфітової кислоти визначається з кількості йоду, витраченого на окисацію. Через те, що йод здатний оксидувати тільки вільну сульфітову кислоту, досліджувану речовину обробляється спочатку $\frac{1}{100}$ *n* лугом для обмилення альдегідо-сульфітової кислоти і переведення її в сульфит; останній розкладають, діючи сульфатовою кислотою 1:3, переводячи таким способом SO_2 у вільний стан.

Другий об'ємний спосіб Monimart'a і своєю ідеєю, і технікою виконання аналогічний з попереднім способом, розходження тільки у живих реактивах. Monimart замінює титрований $\frac{1}{100}$ *n* розчин йоду на суміш розчину калій пірохромату (1,96 на 1000), 10%-ного калій-йодиду і хлоридної кислоти, питомої ваги 1,19. Вказані розчини зберігають окремо і змішують тільки перед визначенням у таких співвідношеннях: 50 cm^3 розчину калій-пірохромату, 10 cm^3 хлоридної кислоти і 5 cm^3 калій-йодиду і 35 cm^3 дестильованої води. Титр такого розчину = 0,00064.

З наведених способів ваговий є найточніший. Об'ємні способи при дослідженні продуктів плодоовочевого виробництва дають дещо перебільшені результати через окисацію йодом ряду органічних сполук, що входять до складу цих продуктів. Не зважаючи на це, у виробничій практиці користуються виключно об'ємним способом визначення, бо ваговий спосіб потребує для проведення більше часу, а також нескладистої і цілком герметичної апаратури.

Щоб зменшити похибки об'ємного способу, введено емпіричні поправки на окисацію йодом органічних речовин. Поправки такі: для мармеладу з сульфітового тіста — 0,0064%, для тіста з сульфітованих яблук — 0,0048% і для сульфітованих яблук — 0,005%. Через різноманітний хемічний склад досліджуваних продуктів, що змінюються навіть у межах 1%, не кажучи вже про зміни при дослідженні різних сортів, поправковий коефіцієнт тільки частково виправляв похибку методу.

Запровадження паралельної „глухої спроби“ для кожного окремого сорту так само мало досягає мети через зміни в хемічному складі овочів навіть у межах одного сорту; крім того, виконувати його часто важко через брак аналогічних нессульфітованих продуктів.

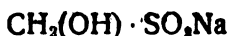
Єдина змога дістати правильний поправковий коефіцієнт — це паралельне проведення „глухої спроби“, в якій SO_2 було б виведено з реакції, і йодом оксидувались би тільки органічні речовини досліджуваного продукту.

В Науково-дослідному інституті ферментативної та яблочно-овочевої промисловості розроблено застосування для цього розчину формальдегіду. Формальдегід, як сполука з альдегідною групою, переводить SO_2 із вільного стану у зв'язаний, утворюючи формальдегідо-сульфітову кислоту. Формальдегідо-

сульфітова кислота має групу $\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SO}_2\text{H} \end{matrix}$, що характеризує її, як α -оксисульфокислоту. Реакція відбувається за таким рівнянням:



При діянні формальдегіду на SO_2 у лужнім середовищі утворюється сіль формальдегід-сульфокислової кислоти:



Виводячи таким способом з реакції сульфїтової кислоти титруючи досліджуваний зразок йодом, дістаємо коефіцієнт поправки для даного зразка. Результати, добуті таким способом, дають таку незначну відносну похибку до визначень ваговим способом, що її можна знехтувати. Похибка ця ще менша, коли взяти на увагу, що ваговий спосіб дає дещо зменшені результати через розклад осаду.

	Ваговий спосіб SO_2 %	Спосіб Monimart'a		Спосіб Monimart'a з поправкою		Примітки
		SO_2 %	Відносна похибка %	SO_2 %	Відносна похибка %	
1. Яблучний сік	0,0374	0,0413	+ 10,7	0,0374	+ 0,5	Поправка введена титрування паралельно спроби формальдегіду
2. Яблучне тісто	0,0469	0,0489	+ 4,0	0,0478	+ 1,6	

„Глуху спробу“ проводиться в цілком однакових умовах з основним визначенням, але тільки після додавання лугово випробовуваного розчину додають 3 см^3 формальдегіду (10—15% розчину). При титруванні йодом у данім випадку оксидується тільки органічні речовини випробовуваного продукту.

Формальдегід оксидується йодом протягом недовгого часу у форміатову кислоту, але тільки в лужному розчині. При титруванні 10%-ного розчину формальдегіду в кислому середовищі $1/100$ N розчином йоду на 3 см^3 формальдегіду витрачається 0,09 см^3 йодного розчину, що в перерахуванні на SO_2 становить 0,0054 г,—величину зовсім незначну.

При дослідженні готових продуктів, в яких нормами Наркомздоров'я припускається наявність SO_2 , не більше як $0,002\%$, для „глухої спроби“ досить додати 1 см^3 розчину формальдегіду. У напівфабрикатах дозволяється $0,2\%$, що становить у досліджуваній наважці $0,008 \text{ г}$ (беручи на увагу розведення), для зв'язування яких кінце треба додати 3 см^3 формальдегіду.

Додавши розчину формальдегіду, розчиніві треба дати постояти $10\text{--}15$ хвилин для повного зв'язування SO_2 .

Наведений спосіб визначення SO_2 з запровадженням „глухої спроби“ дає незначні відхилення як рівняти до вагового способу, що пересічно коливаються в межах $+1,0\%$ — $+1,5\%$. Незначна похибка цього способу не має суттєвого значення при масових визначеннях, а мала затрата часу на визначення, а також, що тут не потрібна спеціальна апаратура,—робить його цілком придатним для заводської практики.

Щодо розчину йоду, вживаного на титрування, то в заводській практиці треба дати перевагу розчиніві Monimart'a, стійкому при зберіганні, що не становить ніяких труднощів для готування.

Надійшло до редакції
5/VI 1933 р.

DIE BESTIMMUNG VON SCHWEFLIGEM ANHYDRID IN DEN PRODUKTEN DER GEMÜSE—UND FRUCHTINDUSTRIE.

G. M. Galkewitsh.

Das angeführte Verfahren zur Bestimmung des SO_2 -Gehaltes, mit Benutzung der Erfahrungsergebnisse, zeigt unbedeutende Abweichungen im Vergleich zum Verfahren mit Hilfe der Gewichtsbestimmung, wobei diese Abweichungen im Durchschnitt in den Prezenzen zwischen $+1,0$ bis $+1,5\%$ schwanken. Die kleinen Fehler dieses Verfahrens sind bei massenweisen Bestimmungen von geringer Bedeutung, während der geringe Zeitverbrauch, den dieses Bestimmungsverfahren erheischt, und die Möglichkeit ohne besondere Apparate auszukommen, das Verfahren im Fabriksbetriebe durchaus angebracht erscheinen lässt.

Was die zur Titrierung benutzte Jodlösung betrifft, so ist im Fabriksbetriebe der Monimart-Lösung der Vorzug zu ertellen, da diese sich durch ihre Ständigkeit beim Aufbewahren auszeichnet und keine Schwierigkeiten bei der Herstellung bereitet.

E.
E.
F.
V.
V.
V.
Sh

A.
P.
A.
O.
E.
E.
E.
M.
P.
G.

INHALTSVERZEICHNIS

Band VIII, Buch 3—4.

Wissenschaftlicher Teil

Seit.

1. S. Chotinsky, B. S. Amitin und D. A. Kornijenko—Die Herstellung von Pyrrol und Carbopyrrolamid aus den Ammoniumsalzen der Schleim und Mucaminsäuren.	297
2. S. Chotinsky und V. J. Bogomolov—Die Destillation des schleimsauren Ammoniumsalzes.	304
3. J. Berenstein und L. N. Eisenberg—Zur Frage über den Einfluss des Zuckers auf die Dissoziation der Borsäure.	307
7. M. Rodionov und T. A. Abletsova—Zur Charakteristik der Oplan- und Hemipinsäuren.	316
7. M. Rodionov und T. A. Abletsova—Die Merkurierung der Hemipinsäure.	322
7. N. Chadzhinov—Die Isomerisation des Dekalins.	333
Шипов—Die Herstellung von Anilin und aromatischer Amide durch das kontaktverfahren.	347

Wissenschaftlich-technischer Teil

A. S. Fokin und M. A. Rabinovitsh—Die katalytische Zerlegung des Natriumamalgams I.	355
B. Zhivotinsky und A. P. Mashovets—Die katalytische Zerlegung des Natriumamalgams II.	366
A. P. Mashovets und P. B. Zhivotinsky—Die katalytische Zerlegung des Natriumamalgams III.	372
D. F. Levitskaja und M. G. Popova—Die Verkupferung und Vernickelung von Aluminium.	381
E. S. Chotinsky und V. J. Bogomolov—Die gleichzeitige Bestimmung des Ache- und Schwefelgehaltes in der Kohle.	386
E. S. Chotinsky und V. J. Bogomolov—Die Bestimmung des Eisengehaltes im technischen Nigrosin.	393
E. K. Lopatto und A. M. Savinajev—Die Oxydation des schwefligen Gases durch Nitrose in flüssiger Phase.	398
M. O. Charma darian und K. I. Brodovitsh—Die Wirkung der Gifte auf die Vanadium-Kontaktmasse und die Bekämpfung derselben.	413
P. Budniakov und L. G. Gyllinov—Verdünnter Kreide-Portlandzement.	422
D. M. Galkevitch—Die Bestimmung von schwefligem Anhydrid in den Produkten der Gemüse- und Fruchtindustrie.	430

Зав. редсектора *М. Пилинський*

Техредактор *В. Ганопольський*

Видання Державного В-ва „Господарство України“

Передано до виробництва 7/XII—1933 р.

Підписано друкувати 2/III—1934 р.

Папір ст. № 63х88 см. 36 кгр., папер. ар., 4^{17/32}

В одному папер. аркуші 104448 знаків.

ОБ'ЯВА
ВІДКРИТО
ПРИЙОМ ПЕРЕДПЛАТИ НА
УКРАЇНСЬКИЙ
ХЕМІЧНИЙ ЖУРНАЛ
НА 1934 РІК

Ціна на рік 8 карб.

ПЕРЕДПЛАТИ НАДСИЛАТИ ДО ВІДДІЛІВ
„ТЕХПЕРІОДИКА“:

в Харкові — вул. К. Лібкнехта № 17/19.

в Сталіно—1-а лінія, 50.

в Дніпропетровському—проспект
К. Маркса № 49/51.

в Києві—вул. Свердлова 2, помешк. 9.

в Одесі—вул. Толстого № 21.

СКЛАД ВИДАНЬ

Державного Планово-Економічного Видавництва
„ГОСПОДАРСТВО УКРАЇНИ“
Харків, Держпром, 6-й під'їзд

PHI

PHI

PHI

PHI



QD 1
U 58

Vol. 7-8
Chem. Soc.

-703

001

